

Ville Huutoniemi

Teknetium-99-määrittäminen ydinvoimalan jätehuuroidista

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

10.11.2012

Alkusanat

Tämä opinnäytetyö tehtiin Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratoriossa (NAL) Helsingin Roihupellossa vuonna 2012. Haluan kiittää erityisesti apulaistutkija, radiokemisti Tarja Heikkistä käytännön työn ja kirjallisen työn ohjauksesta.

Lisäksi kiitän tutoropettajaani ja opinnäytetyötäni ohjannutta yliopettaja Jukka Niirasta tuesta ja ohjauksesta.

Kiitän myös Nuklidianalytiikan laboratorion koko henkilökuntaa tuesta ja kannustuksesta.

Helsingissä 10.11.2012

Ville Huutoniemi

Tekijä Otsikko	Ville Huutoniemi Teknetium-99-määritys ydinvoimalan jätehartsista
Sivumäärä Aika	46 sivua + 4 liitettä 10.11.2012
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	laboratorioala
Ohjaajat	apulaistutkija Tarja Heikkinen yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratoriolle (NAL). Työssä perehdyttiin radioaktiiviseen hajoamiseen ja radioaktiivisen hajoamisen tavallisimpiin muotoihin; α-, β- ja γ-hajoamiseen. Lisäksi käsiteltiin teoriaa nestetuikelaskennasta, gammaspektrometriasta, teknetiumista ja teknetium-99-määritysmenetelmistä. Työssä kehitettiin uusi radiokemiallinen analyysimenetelmä, muun muassa TEVA-hartsia ja nestetuikelaskentaa apuna käyttäen, beetamiinusaktiivisen teknetium-99-isotoopin, Tc-99, määrittämiseksi ydinvoimalan keskiaktiivisesta jätehartsista.</p> <p>Työ pohjautui aiemmin Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratoriossa kehitettyyn menetelmään, joka kehitettiin pienten teknetium-99-pitoisuuksien määrittämiseksi Suomen rannikon meriympäristön rakkolevänäytteistä. Tästä aiemmin kehitetystä teknetium-99-määritysmenetelmästä saatiin runko, jota prosessoitiin tässä työssä edelleen niin, että se soveltui uudentyypiselle jätehartsinäytematriisille.</p> <p>Työn keskeiseksi teemaksi, ja ongelmaksi, muodostui ydinvoimalasta saapuneen jätehartsin sisältämien erilaisten Tc-99-beetaspektrissä häiritsevien radionuklidien poistaminen. Tässä häiritsevien radionuklidien poistamisessa ei yrityksistä huolimatta käytettävissä olleen ajan puitteissa täysin onnistuttu. Näin ollen toinen henkilö jatkaa omassa opinnäytetyössään Tc-99-määritysmenetelmän kehittämistä.</p> <p>Tässä opinnäytetyössä kehitettyä teknetium-99-määritystä ydinvoimalan jätehartsista ei ole Suomessa aikaisemmin tehty. Näin ollen Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratorio saa analyysivalikoimaansa uuden teknetium-99-määritysmenetelmän analyysimenetelmän kehitystyön valmistuttua. On hyvä huomata, että muun muassa siksi, että Suomeen on rakenteilla viides ydinvoimala, teknetium-99-määrityksen kysyntä saattaa tulevana vuosina lisääntyä.</p>	
Avainsanat	radiokemia, teknetium-99, jäteharts, TEVA-harts, nestetuikelaskenta

Author Title Number of Pages Date	Ville Huutoniemi Technetium-99 Determination from Resin Waste of a Nuclear Power Plant 46 pages + 4 appendices 10 November 2012
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Tarja Heikkinen, Assistant Researcher Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This final project was commissioned by the STUK Radionuclide Analytics Laboratory. This study examines the radioactive decay and the radioactive decay of the most common forms; alpha, beta and gamma decay. In addition, the theory of liquid scintillation counting, gamma spectrometry, technetium and technetium-99 determination methods was discussed. During the project a new method was developed for the radiochemical analysis, including using of TEVA resin and liquid scintillation counting, of the beta minus active technetium-99 isotope, Tc-99. Technetium-99 was determined from the medium active resin waste.</p> <p>This study was based on a method, which was developed previously in the STUK Radionuclide Analytics Laboratory. This previously developed method was created for the determination of the small technetium-99 concentrations in the kelp samples in the Finnish coastal marine environment. The body for this final project was created from the past technetium-99 analytical method, which was processed further in this study, so that it is compatible with a new type of resin waste sample matrix.</p> <p>The central theme in this final project, and the problem, consisted of the resin waste from a nuclear power plant, which contained various Tc-99 beta spectrum interfering radionuclides. The removal of these radionuclides was difficult and there was not enough time to conduct that fully successfully. Thus, another person will continue the work in her final project.</p> <p>The technetium-99 determination from resin waste of a nuclear power plant, which was developed in this final project, has not been done before in Finland. Thus, the Radiation and Nuclear Safety Authority's Radionuclide Analytics Laboratory may be offering a new technetium-99 analysis after the methodology for the analysis method development work has been completed. It is worth noting that, among other things, because Finland has a fifth nuclear power plant under construction, the demand of technetium-99 assay may increase in the coming years.</p>	
Keywords	radiochemistry, technetium-99, resin waste, TEVA resin, liquid scintillation counting

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	2
2.1	Radioaktiivinen hajoaminen	2
2.1.1	Alfahajoaminen	4
2.1.2	Beetahajoaminen	4
2.1.3	Gammahajoaminen	5
2.2	Nestetuikelaskenta	5
2.3	Gammaspektrometria	9
2.4	Teknetium	11
2.5	Teknetium-99-määritys	13
2.5.1	Ekstraktiokromatografia ja nestetuikelaskenta	14
2.5.2	ICP-MS	15
2.5.3	Häiritsevien radionuklidien poisto	16
2.5.4	Tc-99-määritysmenetelmän kuvaus	17
3	Työn toteutus	19
3.1	Merileväharjoitusnäyte	19
3.2	Jätehartsinäytteet	25
3.3	Mustan ja oranssin jätehartsin aktiivisuusero	25
3.4	Tc-99-määritys jätehartsista	26
3.4.1	Koe 1: 0,5 g oranssia jätehartsia	26
3.4.2	Koe 2: 2,5 g oranssia jätehartsia	26
3.4.3	Koe 3: 5 g oranssia jätehartsia ja vetyfluorihappo	27
3.4.4	Koe 4: Tc-99:n eluointi TEVA-hartsista 10 M typpihapolla	28
3.4.5	Koe 5: 0,5 g oranssia jätehartsia, Tc-99-lisäys ja Tc-99:n eluointi	29
3.4.6	Koe 6: 0,5 g mustaa jätehartsia, tuikepullon gammamittaus	30
3.4.7	Koe 7: 0,5 g mustaa jätehartsia, 0,2 M HCl ja Tc-99-merkkiaine	31
3.4.8	Koe 8: 0,5 g mustaa jätehartsia ja gammamittaus	31
3.4.9	Koe 9: häiritsevien radionuklidien poisto Diphonix-hartsilla	32
3.4.10	Koe 10: cesium-137:n poisto AMP:lla	33
3.4.11	Koe 11: häiritsevien radionuklidien poisto Dowex-hartsilla	34
3.4.12	Koe 12: 0,5 g mustaa jätehartsia ja Dowex-käsittely	35
4	Tulokset	36

4.1	Oranssi jätehartsi	36
4.2	Musta jätehartsi	40
5	Tulosten tarkastelu	43
6	Yhteenveto	44
	Lähteet	45

Liitteet

Liite 1. Esimerkki Quantulus 1220 -laitteen tulostamasta rekisteritiedostosta

Liite 2. Koe 6:n nestetuikepullon (musta jätehartsi) gammaspektri

Liite 3. Koe 6:n nestetuikepullon gammamittauksen listaus

Liite 4. Teknetium-99-määrittäminen ydinvoimalan jätehartsinäytteestä, Ohje NAL-luonnos

Lyhenteet

A	Aktiivisuus, jonka yksikkö on becquerel, Bq [1/s].
AMP	<i>Ammonium molybdophosphate</i> . Kirkkaankeltainen ammoniummolybdo-fosfaatti on epäorgaaninen suola.
cpm	<i>Counts per minute</i> . Mitattua pulssia minuutissa.
dpm	<i>Disintegrations per minute</i> . Hajoamista minuutissa.
EC	<i>Electron Capture</i> . Elektronisieppaus, joka on eräs radioaktiivisen alkuai-neen hajoamismuoto.
eV	Elektronivoltti, joka on noin $1,6022 \cdot 10^{-19}$ joulea.
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> . Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria, jota käytetään alkuaineiden pitoisuuksien määrittämiseen.
LS	<i>Liquid Scintillation counting</i> . Nestetuikelaskenta, jota käytetään beeta-aktiivisten radionuklidien aktiivisuuden määrittämiseen.
LSC	<i>Liquid Scintillation Counter</i> . Nestetuikelaskuri.
NAL	Nuklidianalytiikan laboratorio STUK:ssa.
SQP(E)	<i>Spectral Quench Parameter of the External standard</i> . Nestetuikelasken-nan parametri, joka kuvaa beetaspektrin vaimenemista.
TEVA	<i>TEtraVAlent</i> . Anioninvaihtoharts, johon muun muassa teknetium-99 kiin-nittyy.

1 Johdanto

Tässä opinnäytetyössä on tavoitteena kehittää uusi radiokemiallinen analyysimenetelmä, jolla voidaan määrittää ydinvoimalaitoksen keskiaktiivisessa jätehartsissa mahdollisesti oleva teknetium-99-isotooppi, Tc-99. Tätä teknetium-99-määrittystä ydinvoimalan jätehartsista ei ole Suomessa aikaisemmin tehty.

Teknetium-99 on pitkäikäinen ja niin sanottu puhdas beetamiinusemitteri, eli se emittoi elektroneja. Analysoitavaan jätehartsiin on imeytetty ydinvoimalan radioaktiivisessa jätevedessä olevia radionuklideja, joita saattaa olla kymmeniä erilaisia. Tämä erilaisten radionuklidien suuri määrä vaikeuttaa oleellisesti yksittäisen radionuklidin määrittämistä. Täten uudella Tc-99-määrittämenetelmällä pyritään aluksi määrittämenetelmän kehitystyön haastavuuden vuoksi ensisijaisesti kvalitatiiviseen analyysiin.

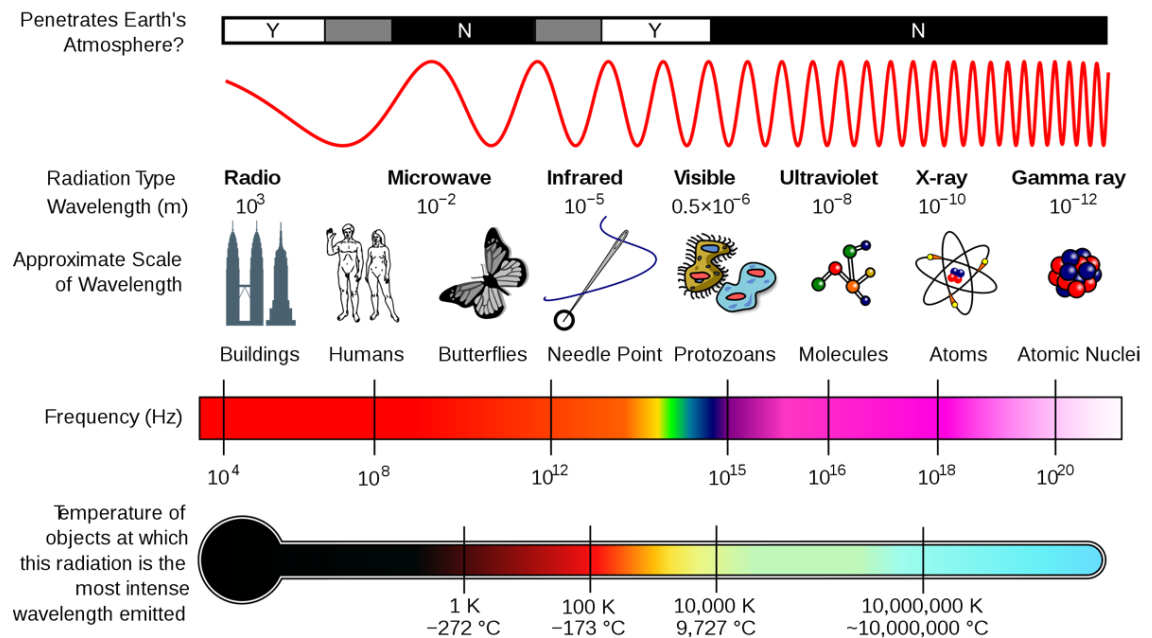
Opinnäytetyö pohjautuu aiemmin Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratoriossa kehitettyyn menetelmään, joka kehitettiin pienten teknetium-99-pitoisuuksien määrittämiseksi Suomen rannikon meriympäristön rakkolevänäytteistä. Tästä menetelmästä saadaan runko, jota prosessoidaan tässä opinnäytetyössä edelleen niin, että se soveltuu uudentyypiselle jätehartsinäyttematriisille. [1.]

Tämän opinnäytetyön tilaaja on Nuklidianalytiikan laboratorio (NAL), joka on Säteilyturvakeskuksen Tutkimus ja ympäristövalvonta -osaston keskeinen analyysipalveluja tarjoava laboratorio. NAL:n toiminta-ajatus on radioaktiivisen säteilyn vahingollisten vaikutusten estämisestä ja rajoittamisesta tukevaan tutkimukseen ja ympäristön säteilyvalvontaan liittyvien laadukkaiden näytteenotto- ja analyysipalvelujen tuottaminen.

Opinnäytetyö koostuu rakenteellisesti kolmesta pääosiesta. Nämä kolme pääosiota ovat teoriaosuus, työn toteutus ja tulokset. Teoriaosuudessa käydään läpi muun muassa radioaktiivisen hajoamisen päätyypit sekä käsitellään perusmenetelmät, joilla analysoidaan beeta- tai gamma-aktiivisia radionuklideja. Teoriaosuuden avulla luodaan pohjaa varsinaisen tutkimusongelman käsittelylle. Työn toteutus -osiossa raportoidaan, kuinka käytännön tutkimusongelma, eli Tc-99-määrittäminen ydinvoimalan jätehartsista, ratkaistiin. Tulokset-osiossa esitellään teknetium-99-menetelmäkehityksessä saadut tulokset. Työn lopuksi pohditaan saatujen tulosten merkitystä.

2 Teoria

Kuvassa 1 on esitetty sähkömagneettinen spektri. Esimerkiksi atomiytimeistä peräisin olevan gammasäteilyn aallonpituus on hyvin pieni, luokkaa 10^{-12} metriä.



Kuva 1. Sähkömagneettinen spektri. Muokattu [2].

2.1 Radioaktiivinen hajoaminen

Atomiytimet kykenevät muuttumaan toisiksi ytimiksi kahdella eri tavalla, jotka ovat radioaktiivinen hajoaminen ja ydinreaktiot. Radioaktiivisessa hajoamisessa epästabiili ydin muuttuu toiseksi ytimeksi ilman ulkoisten tekijöiden vaikutusta. Tämä on spontaani tapahtumasarja. Hajotessaan atomiydin lähettää myös hiukkasia tai fotoneja. Alkuperäinen nuklidi on emonuklidi ja syntynyt uusi nuklidi on tytärynuklidi.

Radioaktiivisen lähteen aktiivisuudella A kuvataan säteilylähteessä tapahtuvien hajoamisten lukumäärää aikayksikössä. Aktiivisuuden SI-yksikkö on becquerel, Bq. Jos säteilylähteen aktiivisuus on 1 Bq, siinä tapahtuu keskimäärin yksi ytimen hajoaminen sekunnissa. Aktiivisuus voidaan ilmaista esimerkiksi aineen massaa tai tilavuutta kohti.

Radioaktiivista hajoamista voidaan pitää satunnaisilmiönä. Täten on mahdotonta määrittää etukäteen tietyn radioaktiivisen atomiytimen hajoamisen ajankohta. Hajoamisvakio λ kuvataan radioaktiivisen aineen hajoamisen nopeutta. Tällöin on kyse todennä-

köisyydestä, että tietty ydin hajoaa aikayksikön kuluessa. Hajoamisvakion SI-yksikkö on 1/s. Puoliintumisajalla $T_{1/2}$ kuvataan sitä aikaa, jonka kuluessa tietystä radionuklidista koostuvan radioaktiivisen lähteen aktiivisuus laskee puoleen alkuperäisestä aktiivisuudesta. Puoliintumisajan ja hajoamisvakion välillä on seuraava yhteys (kaava 1):

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (1)$$

Ydinreaktiot ovat tapahtumasarjoja, jotka ilmenevät ytimen ja alkeishiukkasen välisessä törmäyksessä tai kahden ytimen törmäyksessä. Radioaktiivinen hajoaminen ja ydinreaktiot muistuttavat toisiaan, sillä ne pohjautuvat samoihin fysikaalisiin perusmekanismeihin, ja niissä myös syntyy samoja säteilylajeja ja reaktiotuotteita. [3, s. 19–20.]

Radioaktiiviselle hajoamiselle voidaan johtaa eksponentiaalinen hajoamislaki radioaktiivisten ydinten lukumäärän N suhteen (kaava 2):

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \text{ jossa} \quad (2)$$

N_0 = ytimien määrä hetkellä $t = 0$

N = ytimien määrä hetkellä t .

Toisaalta analogisesti hajoamisten lukumäärä aikayksikköä kohti eli kyseisen ainemäärän aktiivisuus A on yhden ytimen hajoamistodennäköisyys aikayksikköä kohti kerrottuna ytimien lukumäärällä (kaava 3):

$$A = \lambda N = A_0 e^{-\lambda t}, \text{ jossa} \quad (3)$$

$A_0 = \lambda N_0$ = aktiivisuus hetkellä $t = 0$

A = aktiivisuus hetkellä t .

Eksponentiaalisen hajoamislain selvittivät Ernest Rutherford ja Frederick Soddy vuonna 1902. [3, s. 27.]

2.1.1 Alfahajoaminen

Alfahajoaminen perustuu siihen, että siinä atomiydin lähettää kahden protonin ja kahden neutronin muodostaman α -hiukkasen eli He-4-atomin ytimen. Alfahajoamista esiintyy raskailla nuklideilla. Cerium-142 on kevyin tunnettu alfa-aktiivinen nuklidi. Tavallisesti α -aktiivisina pidetään kuitenkin vasta lyijyä raskaampia nuklideja. Tietyn nuklidin lähettämät alfahiukkaset omaavat saman energian tai ne jakaantuvat muutamiksi samanenergisiksi ryhmiksi, jolloin on kyse diskreetistä spektristä eli viivaspektristä. Alfahajoamisessa syntyvien α -hiukkasten energia on tavallisesti muutaman megaelektronivoltin suuruinen.

Selitys sille, että atomiydin hajoaa lähettämällä alfahiukkasen yksittäisten nukleonien sijaan, on alfahiukkasen sisältämä suuri sidosenergia, joka on noin 7,1 MeV nukleonia kohden. Kun ytimestä lähtee α -hiukkanen, alfahiukkasen sidosenergia on käytettävissä hiukkasen poistamiseen ytimestä. Täten alfahajoaminen voidaan kuvata tapahtumasarjana, jossa neljä nukleonia yhtyy α -hiukkaseksi ytimen pinnalla ja vapautuva sidosenergia riittää poistamaan alfahiukkasen atomiytimeistä. [3, s. 20.]

2.1.2 Beetahajoaminen

Beetahajoamisessa on kyse siitä, että atomiydin siirtyy alempaan energiatilaan siten, että ytimen varaus muuttuu, mutta massaluku pysyy ennallaan. Tämä voi tapahtua kolmella eri tavalla. β^- -hajoamisessa yksi ytimen neutroni hajoaa protoniksi ja elektroniksi. Syntynyttä elektronia kutsutaan β -hiukkaseksi. Tällöin vastamuodostunut protoni jää ytimeen. Elektroni sinkoutuu ulos atomista β^- -säteilynä. β^+ -hajoaminen perustuu siihen, että yksi ytimen protoneista hajoaa neutroniksi ja β^+ -hiukkaseksi eli positroniksi, e^+ . β^+ -hajoamisessa syntyy myös sähkömagneettista annihilaatiosäteilyä. Annihilaatiosäteily luokitellaan tavallisesti gammasäteilyksi, vaikka se ei ole peräisin ytimeistä.

Elektronikaappaus (EC, Electron Capture) on β^+ -hajoamisen kanssa vaihtoehtoinen tapahtumasarja. Elektronikaappauksessa ytimen protoniluku pienenee yhdellä, kun ydin sieppaa atomin elektroniverhosta yhden elektronin. Tällöin kaapatun elektronin tilalle siirtyy ylemmän elektronikuoren elektroni, jolloin atomin elektroniverho emittoi kyseiselle nuklidille karakteristista röntgensäteilyä. [3, s. 21.]

2.1.3 Gammahajoaminen

Gammahajoamisessa ydin purkaa viritysentergiaansa emittoimalla sähkömagneettista gammasäteilyä. Kun esimerkiksi vismutti-212 hajoaa alfaemissiolla tallium-208:ksi, vain pieni osa alfahiukkasista saa maksimi liike-energian 6,08 MeV. Valtaosa hajoamisista tapahtuu viritystilojen kautta, joiden purkautuessa syntyy gammasäteilyä. Gamma-kvanttien energiat voidaan laskea hajoamisenergian ja alfahiukkasten liike-energian erotuksena: esimerkiksi vismutti-212:n hajoamisessa $5,76 \text{ MeV}$:n alfahiukkasta vastaa $6,08 - 5,76 = 0,32 \text{ MeV}$:n gammakvantti. Gammahajoaminen on erittäin nopea prosessi. Se tapahtuu useimmiten alle 10^{-12} sekunnissa, jolloin hajoamisen nopeutta ei kyetä mittaamaan. Gammahajoaminen tapahtuu tavallisesti portaittain viritystilalta toiselle ja lopulta perustilalle.

Mikäli gammahajoamisella on mitattava elinikä, nuklidia, siis tytärnuklidia viritystilalla, kutsutaan isomeeriksi ja tällaista nuklidia kuvataan pienellä m:llä, joka tulee sanasta "metastable", massaluvun vieressä. Tästä on esimerkkinä teknetium-99m, jonka puoliintumisaika on noin 6 tuntia. Teknetium-99:n puoliintumisaika on 211 000 vuotta. Metastabiilien radionuklidien puoliintumisajat vaihtelevat suuresti.

Gammahajoamiset tapahtuvat ytimen viritystilojen välillä ja niiltä perustilalle. Viritystiloilta on tietyt energiat, jotka riippuvat ytimen kvanttitiloista. Täten myös gammakvanteilla on aina määrättyt energiat, joten gammahajoamisista saadaan viivaspektri. Tätä viivaspektriä voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi tuntemattomia radionuklideja sisältävän näytteen analysoinnissa. [4, s. 45.]

2.2 Nestetuikelaskenta

Nestetuikelaskenta (LS, Liquid Scintillation Counting) on eräs tapa mitata aineita, jotka sisältävät beeta-aktiivista radionuklidia. Näitä beeta-aktiivisia isotooppeja ovat esimerkiksi vety-3, hiili-14, fosfori-32 ja teknetium-99.

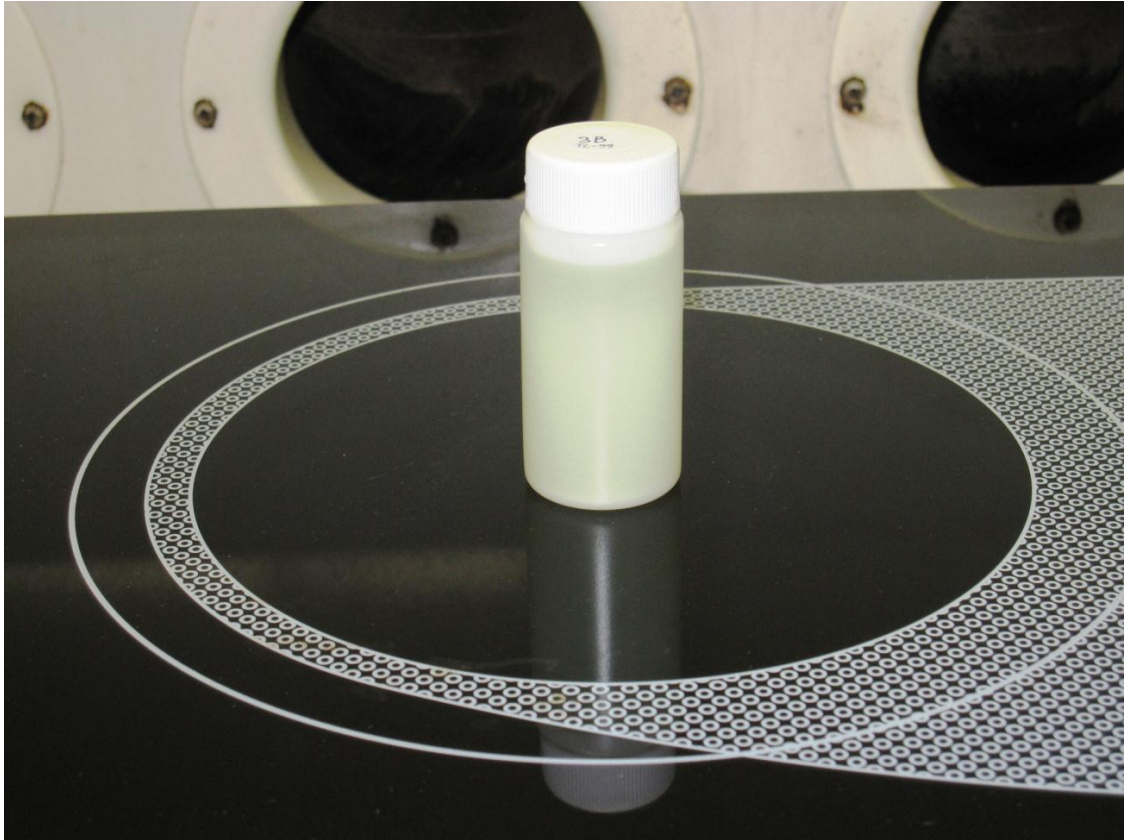
Nestetuikelaskuri (LSC, Liquid Scintillation Counter) kykenee mittaamaan hyvin pieniä radioaktiivisuuksia melko suurella tarkkuudella. Nestetuikelaskuria kutsutaan myös nestetuikespektrometriksi. Nestetuikelaskurin laskentanopeus on suhteessa näytteen sisältämään aktiivisuuteen: mitä aktiivisempi on näyte, sitä lyhyempi on beetaspektrin mittausaika. Tämä johtuu siitä, että luotettavan beetaspektrin saamiseksi tulee mitata

riittävä määrä pulsseja. Mitä aktiivisempi on näyte, sitä enemmän saadaan mitatuksi pulsseja aikayksikköä kohden.

Lyhenne dpm (dpm, disintegrations per minute) kertoo, kuinka monta hajoamista näytteessä tapahtuu yhdessä minuutissa. Tärkeä lyhenne on myös cpm (cpm, counts per minute), joka kertoo, kuinka monta *mitattua* hajoamista näytteessä tapahtuu yhden minuutin aikana. Usein puhutaan lisäksi cpm/dpm-suhteesta, joka on aina pienempi kuin 1.

Nestetuikelaskentaa häiritsevät useat eri ilmiöt. Tässä yhteydessä käytetään lyhennettä SQP(E) (SQP(E), Spectral Quench Parameter of the External standard). Tällöin puhutaan beetaspektrin vaimenemisesta, joka ilmenee SQP(E)-arvon pienenemisenä, jolloin beetaspektrin tulkinta vaikeutuu. SQP(E)-arvo määritetään automaattisesti siten, että nestetuikespektrometri tuo mitattavan nestetuikepullon toiselle puolelle vakioaktiivisen lähteen ja tämän jälkeen nestetuikespektrometri mittaa, kuinka paljon vakioaktiivisuus on pienentynyt, kun aktiivisuus mitataan nestetuikepullon vastakkaiselta puolelta. SQP(E)-arvoa pienentää voimakkaasti nestetuikepullosta mahdollisesti oleva keltainen liuos. [5, s. 15.]

Kuvassa 2 on esitetty 20 ml:n nestetuikepullo, joka sisältää hieman kellertävän analysoitavan TEVA-hartsinäytteen ja väritöntä Ultima Gold uLLT -nestetuikeainetta (for ultra low level counting) [6].

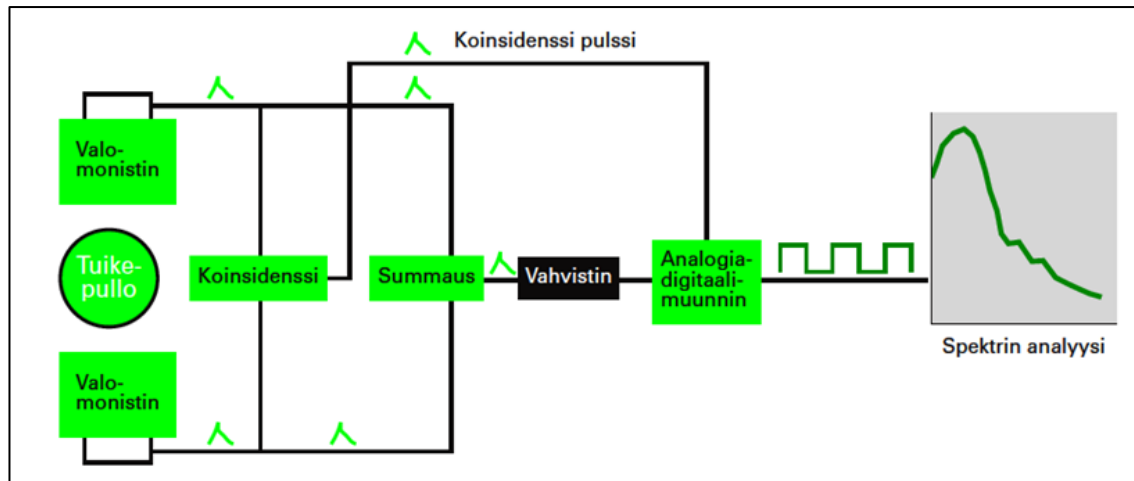


Kuva 2. PerkinElmerin muovinen 20 ml:n nestetuikepullo, jonka mitat korkkeineen ovat 2,5 x 6 cm. Näitä nestetuikepulloja käytettiin tätä opinnäytetyötä tehtäessä.

Nestetuikeaineen tehtävänä on vahvistaa näytteen emittoimia beetapulsseja ja helpottaa täten heikkojen beetapulssien havaitsemista. Nestetuikeaineet koostuvat orgaanisesta aromaattisesta liuottimesta ja tuikeaineseoksesta, joka sisältää tavallisesti kaksi eri tuikeainetta. Kahden tuikeaineen avulla voidaan muuttaa valotuikahdusten aallonpituutta siten, että aallonpituus on optimaalinen havaittavaksi nestetuike-spektrometrin valomonistinputkissa.

Nestetuikelaskentaprosessissa beeta-aktiivinen radionuklidi saa aikaan nestetuikeai-
neen liuotinmolekyylin virittymisen. Sitten energia siirtyy liuotinmolekyyiltä niin kutsutun
sisäisen siirtymän avulla tuikeainemolekyyli. Tuikeainemolekyyli vapauttaa viri-
tysenergian valotuikahduksena. Lopuksi nestetuikelaskurin valomonistinputki muuttaa
valotuikahduksen sähköiseksi pulssiksi. [3, s. 166–167.]

Kuvassa 3 on esitetty nestetuikelaskurin toimintaperiaatekaavio.



Kuva 3. Nestetuikespektrometrin toimintaperiaatekaavio. Koinsidenssi tarkoittaa samanaikaista tapahtumaa. Muokattu [3, s. 123].

Kuvassa 4 on esitetty Wallac Oy:n Quantulus 1220 -nestetuikespektrometri. Liitteessä
1 on esitetty esimerkki laitteen tulostamasta rekisteritiedostosta.



Kuva 4. Wallac Oy:n valmistama Quantulus 1220 -nestetuikespektrometri Nuklidianalytiikan laboratoriossa. Laitteen paksu ulkokuori on lyijyä, joka suojaa mitattavat näytteet häiritsevältä ulkoiselta säteilyltä.

2.3 Gammaspektrometria

Gammaspektrometria on käyttökelpoinen menetelmä radioaktiivisia aineita sisältävän näytteen koostumuksen ja aktiivisuuden määrittämiseksi, koska gammasäteilyä lähettävien nuklidien aktiivisuudet tai niiden ylärajat voidaan selvittää yhdellä mittauksella. Gammaspektrometria pohjautuu siihen, että kullakin radionuklidilla on juuri sille ominainen gammasäteilyn energiajakauma. Tällöin näytteen radioaktiiviset nuklidit voidaan tunnistaa rekisteröimällä ja analysoimalla niiden lähettämää gammasäteilyä.

Nykyään gammaspektrometreissä käytetään tavallisesti puolijohdeilmaisimia. Niillä on erinomainen energian erottelukyky ja täten niillä voidaan mitata monimutkaisiakin gammaspektrejä. Tuikeilmaisimia käytetään yksinkertaisten gammaspektrien mittaamiseen, etenkin, jos tarvitaan suurta havaitsemistehokkuutta. Tavallisesti gammaspektrometrien puolijohdeilmaisimet valmistetaan puolimetalli germaniumista. Atomipainonsa vuoksi pii-ilmaisimet (Si(Li)) absorboivat heikosti gammasäteilyä ja siksi niillä mitataan yleensä alle 50 keV:n fotonien energiaa (röntgenspektrometria). Yhdistepuolijohdet (CdZnTe, GaAs ja HgI₂) ovat käytössä vain erityissovelluksissa.

Näytteen esikäsittely on yhtä tärkeää radioaktiivisuuden määrittämisessä kuin gammaspekttrin mittaaminen. Gammaspektrometriassa ei tutkittavia aineita yleensä tarvitse erottaa muusta näytematriisista ja kvalitatiivinen analyysi voidaan tehdä periaatteessa täysin ilman näytteen esikäsittelyä. Kuitenkin suoritettaessa tarkkoja kvantitatiivisia määrittäyksiä näytematriisin homogeenisuus on tärkeää. Analysoitavien, mahdollisesti radioaktiivisten, näytekomponenttien on oltava tasaisesti jakaantuneena näytteessä. Esimerkiksi vesinäytematriisissa estetään hiukkasten tarttuminen käytettävän astian seinämiin lisäämällä näyteliuokseen sopivaa happoa. Kiinteiden näytteiden homogeenisuudesta varmistutaan esikäsittelemällä ne tavallisesti jauhamalla ja sekoittamalla huolellisesti ennen gammaspekttrin mittausta.

Määritettäessä ympäristönäytteiden, esimerkiksi sienien, radioaktiivisuutta tarvitaan sekä näytteiden alhaisen aktiivisuuden että edustavuuden vuoksi tavallisesti varsin paljon näytemateriaalia. Tällöin näytteen esikäsittelyn tarkoituksena on saattaa näyte kalibroituun tilavuuteen sekä konsentroida näytettä siten, että mahdollisimman suuri määrä radioaktiivista materiaalia saadaan mahdollisimman lähelle gammailmaisinta. Kuivaus, tuhitus eli poltto ja nestemäisten näytteiden haihdutus tai ioninvaihto ovat usein käytettyjä konsentroitimenetelmiä. Tällöin on jatkuvasti pidettävä huolta näytteen homogenisoinnista sekoittamalla ja jauhamalla näytettä.

Gammaspektrometriassa päästään optimaaliseen mittausherkkyyteen silloin, kun koko näytemäärä kyetään sijoittamaan niin pieneen tilavuuteen kuin vain on mahdollista. Silloin, kun näytettä ei pystytä konsentroimaan riittävästi, pyritään näytteen ja gammailmaisimen välistä keskimääräistä etäisyyttä pienentämään. Tällaista tilannetta varten on kehitetty niin sanottu Marinelli-astia, joka ympäröi sekä sylinterinmuotoisen gammailmaisimen vaippaa että päätä. Jos näytteen tilavuus ylittää 200 ml, Marinelli-astia on tällöin usein paras vaihtoehto gammaspekttrin mittaamiseksi. [3, s. 139–140.]

Kuvassa 5 on esitetty STUK:n gammamittaushuoneessa 1, γ_1 , oleva gammaspektrometri F9 kansi avattuna. Liitteessä 2 on esitetty koe 6:n nestetuikepullon (musta jäte-harts) gammaspektri ja liitteessä 3 on esitetty tämän gammaspektrin listaus.



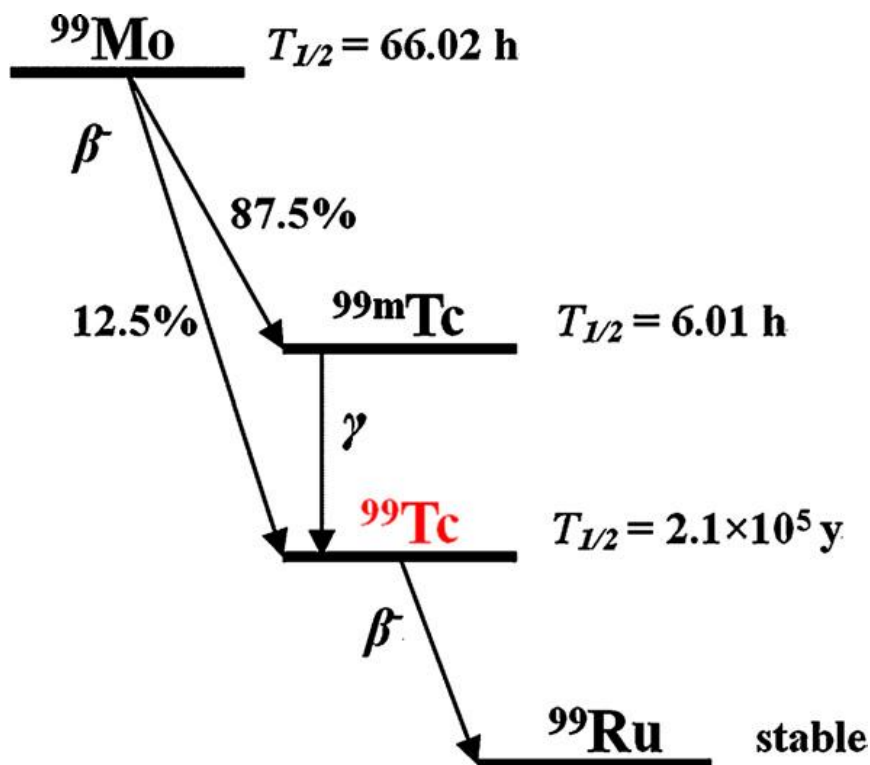
Kuva 5. Ortecin gammaspektrometri F9 kansi avoinna STUK:n gammamittaushuoneessa γ_1 . Mittauksen sähköisiä häiriöitä vähennetään jäähdyttämällä germaniumilmaisinta nestemäisellä tyypellä.

2.4 Teknetium

Alkuaine järjestysluvulla 43 jaksollisen järjestelmän seitsemännessä alaryhmässä on nimeltään teknetium, Tc. Se on järjestysluvultaan pienin radioaktiivinen alkuaine. Sen löysivät Carlo Perrier ja Emilio Segrè vuonna 1937. Teknetiumilla ei ole pysyviä, ei-radioaktiivisia, isotooppeja. Teknetium-isotooppeja voidaan valmistaa keinoitekoisesti ydinprosesseilla. Pitkäikäiset isotoopit ovat Tc-97 ($2,6 \cdot 10^6$ a), Tc-98 ($4,2 \cdot 10^6$ a) ja Tc-99 ($2,1 \cdot 10^5$ a). Kun teknetiumia löydettiin spektroskooppisesti useista kiintotähdistä, tämä osoitti, että sitä syntyy tähdissä raskaista nuklideista. Pieniä määriä Tc-99:a esiintyy maankuoressa, jossa sitä syntyy lähinnä uraani-238:n spontaanissa fissionissa.

Teknetiumin pitkäikäisistä isotoopeista Tc-99 on ainoa, jota on saatavilla punnittavia määriä. Sitä syntyy korkealla saannolla uraani-235:n fissiona, ja joitakin kilogrammoja Tc-99:a on eristettävissä ydinreaktorin fissiotuotetuokseista. Johtuen Tc-99:n suhteellisen matalasta ominaisaktiivisuudesta (629 kBq/mg) ja heikosta β^- -säteilystä ($E_{\max} = 0,294$ MeV) pienten Tc-99-määrien käsittely laboratoriossa ei vaadi erityisiä toimenpiteitä säteilyltä suojautumiseen. [7, s. 3–4.]

Kuvassa 6 on esitetty uraani-235:n fissiona peräisin olevan molybdeenin-99:n hajoamiskaavio, jossa tytärnuklideina syntyy Tc-99m:a ja Tc-99:a.



Kuva 6. Molybdeeni 99:n hajoamiskaavio. Molybdeenin-99:n hajotessa pysyväksi rutenium-99:ksi syntyy välituotteina Tc-99m:a ja Tc-99:a. Muokattu [8].

Teknetiumin metastabiilia isotooppia Tc-99m käytetään yleisesti radiolääkeaineena ja isotooppia Tc-99 muun muassa merivirtojen tutkimisessa sen pitkäikäisyyden ja hyvän liikkuvuuden ansiosta meriympäristössä. Koska Tc-99 on pitkäikäinen ja puhdas beetamiinusemitteri, sitä voidaan käyttää myös esimerkiksi heikon beetamiinussäteilyn standardilähteenä. [1, s. 4.]

Teknetium on hopeanharmaa metalli, joka tummuu hitaasti kosteassa ilmassa. Sen tiheys on $11,47 \text{ g/cm}^3$ ja sulamispiste $2\,250^\circ\text{C}$. Typpihappo, väkevä rikkihappo ja bro-

mivesi liuottavat metallista, alkuainemuodossa olevaa, teknetiumia. Metallinen teknetium liukenee myös vetyperoksidiin, jossa se hapettuu analytiikan kannalta tärkeäksi perteknetaatti-muodoksi.

Tc muodostaa yhdisteitä kaikilla mahdollisilla hapetusluvuilla +VII:stä –I:een. Pysyvimät tilat ovat +VII ja +IV. Teknetium esiintyy tavallisesti perteknetaatti-ionina, TcO_4^- , joka on tärkeä muoto analytiikan näkökulmasta. Perteknetaatin vesiliuokset ovat hyvin stabiileja happamissa, neutraaleissa ja alkalisissa liuksissa, edellyttäen, että liuos ei sisällä pelkistäviä aineita. Perteknetaatti-ioni kykenee muodostamaan yhdisteitä usean eri kationin kanssa. Näitä yhdisteitä ovat esimerkiksi NaTcO_4 , KTcO_4 ja NH_4TcO_4 . Eri perteknetaatit ovat melko liukoisia. Lisäksi alkaliperteknetaatteja voidaan pitää termisesti hyvin pysyvinä yhdisteinä. Alkaliperteknetaateista on esimerkkinä KTcO_4 , joka sulaa lämpötilassa noin 540 °C ja kiehuu hajoamatta lämpötilassa noin 1 000 °C.

Teknetium kykenee muodostamaan myös kompleksiyhdisteitä, joissa se esiintyy useilla eri hapetusluvuilla. Teknetiumin kykyä muodostaa komplekseja useiden erilaisten liigandien (solun ulkoinen aine, joka sitoutuu reseptoriinsa rakenteensa perusteella) kanssa on käytetty hyväksi lääketieteessä valmistettaessa Tc-99m-radiolääkeaineita. [1, s. 6–7.]

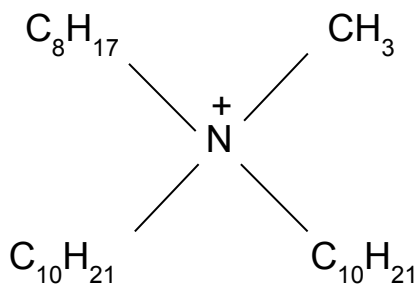
Tc-99:a on päässyt ympäristöön lähinnä ydinpolttoaineen jälleenkäsittelylaitoksilta (Euroopassa suurimmat Sellafield Iso-Britanniassa ja La Hague Ranskassa) sekä 1950- ja 1960-lukujen ydinpommikokeiden seurauksena. Pienemmistä lähteistä voi mainita esimerkiksi Tshernobylin ydinvoimalaitosonnettomuuden vuonna 1986, ydinvoimalaitosten käytön ja sairaaloissa käytetyimmän radiolääkeaineen Tc-99m:n hajoamisen Tc-99:ksi. [1, s. 8.]

2.5 Teknetium-99-määrittäminen

Kun määritetään Tc-99:a erityyppisistä matriiseista, näytteen esikäsittely on kriittinen työvaihe. Esikäsittelyn tehtävänä on vapauttaa esimerkiksi jätehartsiin konsentroitunut Tc-99 näyteliuokseen, mikä saadaan aikaan märkäpoltolla. Näytteen esikäsittelyn tarkoituksena on myös saattaa Tc-99 perteknetaattimuotoon, TcO_4^- , koska perteknetaattimuoto on hyvin liukoinen verrattuna muihin Tc-99:n yhdisteisiin. Tämä Tc-99:n saattaminen perteknetaattimuotoon voidaan toteuttaa helposti esimerkiksi lisäämällä näyteliuokseen väkevää H_2O_2 :a. [8.]

2.5.1 Ekstraktiokromatografia ja nestetuikelaskenta

Viime vuosina teknetiumin erottamisessa on yleistynyt menetelmä, jossa käytetään TEVA-anioninvaihtohartsia (TEtraVAlent) joka on erityisen spesifinen teknetiumille. Perteknetaatti-ioni, TcO_4^- , kiinnittyy suurella affiniteetilla TEVA-anioninvaihtohartsiin. Ekstraktiokromatografiamenetelmä, jossa käytetään TEVA-hartsia, soveltuu useille erilaisille näytteille ja sitä on kokeiltu muun muassa erilaisille ympäristönäytteille ja erilaisille radioaktiivisille jätteille. Vaikuttavana ainesosana TEVA-hartsissa toimii alifaattinen kvaternaarinen amiini (kuva 7). Amiini toimii TEVA-hartsissa voimakkaan alkalisen anioninvaihtajan tavoin. Koska funktionaaliset ryhmät ovat kuitenkin liuosmuodossa, ne pystyvät kiinnittymään haluttuihin nuklideihin tehokkaammin kuin perinteiset anioninvaihtohartsit, joissa funktionaaliset ryhmät ovat kiinnittyneet polymeereihin.

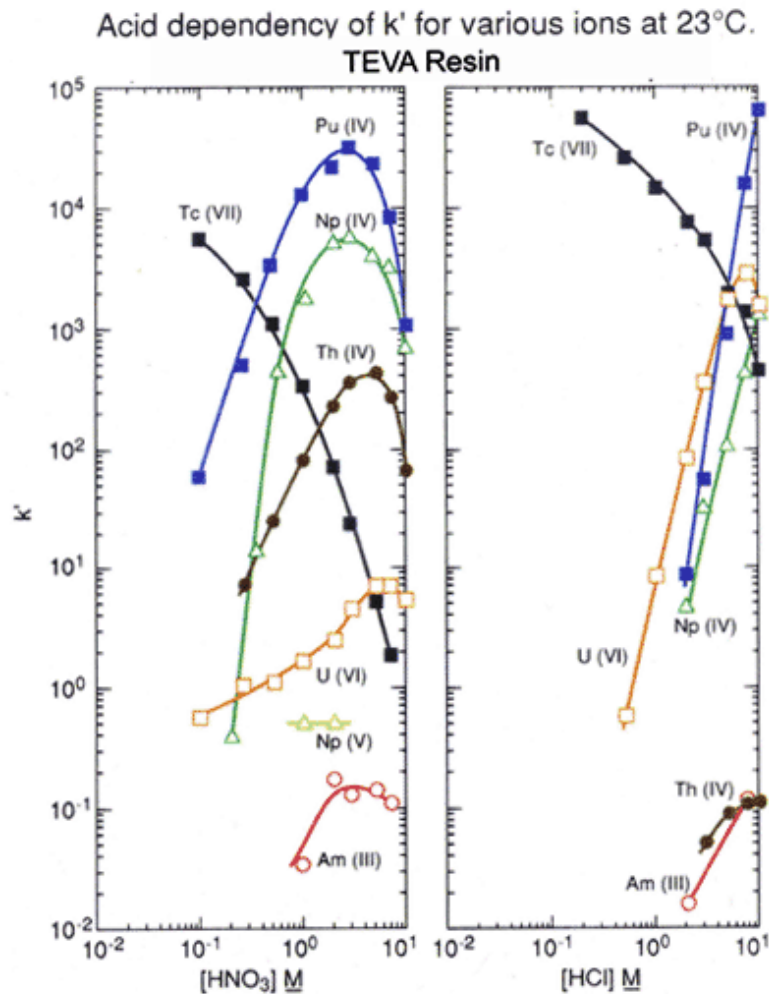


Kuva 7. TEVA-hartsin vaikuttava aine. Muokattu [1, s. 20].

Emäksisistä, neutraaleista ja lievästi happamista liuoksista TEVA-hartsin pidätyskyky teknetiumille on huomattavasti suurempi kuin aktinideilla. Tämä perustuu kvaternaaristen ammoniumsuolojen suureen selektiivisyyteen perteknetaatti-ionin suhteen verrattuna käytetyn hapon anioniin. Häiritseviä epäpuhtauksia saadaan poistetuksi pesemällä TEVA-kolonnista laimeilla hapoilla. Tämän jälkeen teknetium voidaan eluoida TEVA-kolonnista esimerkiksi väkevällä typpihapolla. Väkevät hapot ovat kuitenkin vaikeasti nestetuikeaineisiin sekoittuvia ja ne aiheuttavat lisäksi beetaspektrin vaimentumista, jos teknetium määritetään nestetuikelaskennalla. Tämän välttämiseksi teknetium voidaan jättää TEVA-hartsiin ja siirtää koko hartsi nestetuikepulloon, sekoittaa tuikeaineeseen ja suorittaa nestetuikelaskenta. [1, s. 20–21.]

Kuvassa 8 on esitetty eluoitusprofiilit TEVA-hartsista eri radionuklideille typpihapon ja suolahapon osalta. k' kuvaa sitä, kuinka tiukasti eri radionuklidit sitoutuvat TEVA-

hartsiiin. Eli mitä suurempi k' -arvo, sitä tiukemmin kyseinen radionuklidi kiinnittyy TEVA-hartsiiin.



Kuva 8. Eri radionuklidien eluoitusprofiilit TEVA-hartsista typpihapon ja suolahapon osalta 23 °C:ssa. Kuvan perusteella nähdään, että kuvassa esitettyjen, Tc-99-määrityksen kannalta häiritsevien radionuklidien pesemiseksi pois TEVA-hartsista optimaalinen HCl-konsentraatio on noin 0,2 M. Muokattu [9].

2.5.2 ICP-MS

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) on suhteellisen suorituskykyinen tekniikka, jota hyödynnetään laajalti määrittäessä Tc-99:a ympäristönäytteistä. Perinteiseen nestetuikelaskentaan verrattuna ICP-MS:lla on selviä etuja, kuten lyhyt analyysi-aika (tavallisesti muutama minuutti per näyte) ja melko suuri herkkyys. ICP-MS-tekniikkaa käytettiin ympäristönäytteiden sisältämän Tc-99:n määrittämiseen ensimmäisen kerran vuonna 1989. Jo tuolloin saavutettiin 10^{-12} g:n (noin 1 mBq:n) toteamisraja Tc-99:lle, joka on pienempi kuin toteamisraja, joka saavutetaan nestetuike-

laskennalla. Tämän jälkeen ICP-MS:n käyttö Tc-99:n määrittämiseen on lisääntynyt nopeasti. Vuosien kuluessa ICP-MS-tekniikka on kehittynyt edelleen ja menetelmää on optimoitu ja paranneltu. Nykyään kvadrupoli-ICP-MS-tekniikalla päästään jo $3 \cdot 10^{-14}$ g/ml -toteamisrajaan Tc-99:n osalta. [8.]

ICP-MS-tekniikassa on kuitenkin myös omat ongelmansa. Näitä ovat muun muassa spektraaliset häiriöt, joita voi esiintyä, jos eri alkuaineet esiintyvät samalla massaluvulla [10, s. 205]. ICP-MS-laitteet ovat edelleen melko kalliita. Lisäksi ICP-MS-laitteen käyttökustannukset ovat kohtalaiset. Täten ICP-MS-laite hankitaan yleensä ympärivuorokautiseen käyttöön.

2.5.3 Häiritsevien radionuklidien poisto

Kun havaitaan, että nestetuikepulloon siirretty TEVA-hartsinäyte sisältää mitatun beetaspektrin perusteella Tc-99:n lisäksi epäpuhtauksia, on ryhdyttävä selvittämään, kuinka nämä beetaspektrissä häiritsevät radionuklidit saataisiin poistetuksi. Tähän on käytävissä muutamia menetelmiä. Häiritsevien radionuklidien karakterisoimiseksi gammaspektrometria on sopivin menetelmä, jolla voidaan analysoida, mitä radionuklideja tutkittava analyysiliuos ylipäättään sisältää.

Eichromin valmistamaa Diphonix-kationinvaihtohartsia, partikkelikoko 100–200 mesh eli 149–74 μm , voidaan käyttää monentyyppisiin sovelluksiin. Se on niin sanottu kela-toiva (vertaa EDTA) ioninvaihtoharts. Diphonix-hartsilla voidaan poistaa analyysiliuoksesta häiritseviä kationisia radionuklideja. Perteknetaatti-ioni, TcO_4^- , ei tartu Diphonix-kationinvaihtohartsin miinusmerkkisen varauksensa vuoksi. Täten Tc-99 jää analyysiliuokseen. [11.]

Kirkkaankeltaista ammoniummolybdofosfaattia, AMP, voidaan käyttää cesium-137:n poistamiseen tehokkaasti analyysiliuoksesta. AMP:n käytön ongelmana on kuitenkin sen voimakkaan kirkkaankeltainen väri, jota on hankala saada poistetuksi näyteliuoksesta. Tämä on ongelmallista erityisesti nestetuikelaskennassa, koska nimenomaan keltainen väri aiheuttaa beetaspektrin vaimenemista ja näin ollen beetaspektrin SQP(E)-arvon pienenemistä. Tällöin beetaspektrin tulkinta vaikeutuu. [12.]

Myös pitkään markkinoilla olleella Dowex-50Wx8-kationinvaihtohartsilla, partikkelikoko 100–200 mesh, voidaan poistaa näyteliuoksesta kationisia häiritseviä radionuklideja.

Dowex-hartsin etuna esimerkiksi Diphonix-hartsiin verrattuna on Dowexin edullisempi hinta. Dowex-hartsia, ja muitakin hartseja, käytettäessä on muistettava, että hartsin optimaaliseen toimintakykyyn vaikuttaa muun muassa näyteliuoksen pH. Täten on varmistuttava, että toimintaolosuhteet ovat käytettävälle hartsille parhaat mahdolliset. [13.]

2.5.4 Tc-99-määritysmenetelmän kuvaus

Tc-99-määritysmenetelmä on kuvattu yksityiskohtaisesti liitteessä 4.

1. Punnitaan noin 0,5 g jätehartsia märkäpolttoputkeen. Lisätään näytematriisin hajotusta varten märkäpolttoputkeen väkevää typpihappoa ja väkevää vetyperoksidia. Annetaan putken seistä peitettynä vetokaapissa yön yli.
2. Seuraavana aamuna lisätään putkeen Tc-99m-merkkiaine, $T_{1/2} \sim 6$ h. Suoritetaan märkäpoltto, jotta jätehartsissa oleva Tc-99 liukenee näyteliuokseen. Siirretään näyte dekantterilasiin. Haihdutetaan näyte kuiviin lämpölevyllä. Liutetaan jäännös laimeaan typpihappoon, lisätään vetyperoksidia ja haudutetaan kellolasin alla. Jos dekantterilasiin jää sakkaa, suodatetaan se pois Whatman 41 -suodatinpaperilla.
3. Lisätään näyteliuokseen Dowex-hartsia ja magneettisekoitetaan 2 tuntia beetaspekt-rissä häiritsevien radionuklidien poistamiseksi. Suodatetaan Dowex-hartsia pois Whatman 41:llä. Haihdutetaan näyteliuos kuiviin hapon poistamiseksi. Liutetaan jäännös laimeaan typpihappoon, lisätään vetyperoksidia ja haudutetaan kellolasin alla keltaisen värin poistamiseksi.
4. Lasketaan näyteliuos PRE-kolonnin läpi keltaisen värin poistamiseksi. Lisätään näyteliuokseen ammoniakkia ja vetyperoksidia. Haudutetaan kellolasin alla ja jäähdytetään.
5. Valmistetaan TEVA-kolonne lisäämällä tyhjään kolonniin 2 ml TEVA-hartsia. Lasketaan näyteliuos TEVA-hartsikolonnin läpi. Pestään TEVA-kolonnin laimealla suolahapolla häiritsevien radionuklidien poistamiseksi. Poistetaan TEVA-kolonnista kärki ja suodatin alapäästä leikkausveitsellä. Hartsia, johon Tc on kiinnittynyt, siirretään nestetuikepulloon.

6. Mitataan nestetuikepullostä Tc-saalis gammaspektrometrillä. Annetaan näytteen seistä vähintään 5 vrk, jotta Tc-99m hajoaa. Lisätään Ultima Gold uLLT - nestetuikeainetta, sekoitetaan.
7. Tehdään taustanäyte lisäämällä nestetuikepulloon 2 ml TEVA-hartsia, tislattua vettä ja nestetuikeainetta. Mitataan näyte ja tausta Quantulusella.

3 Työn toteutus

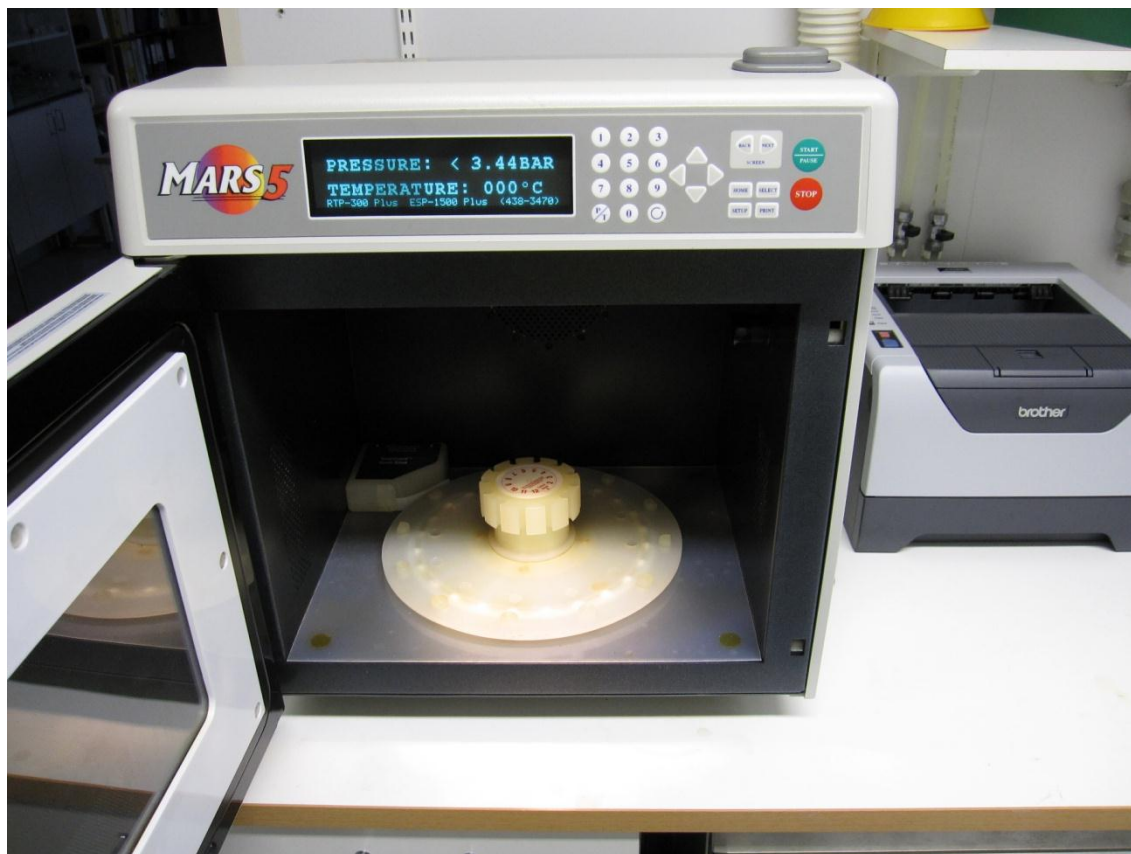
Radiokemiallinen laboratoriotyöskentely aloitettiin testaamalla menetelmää, joka oli kehitetty aiemmin STUK:n Nuklidianalytiikan laboratoriossa (NAL). Menetelmä oli kehitetty Tc-99:n määrittämiseksi rakkolevänäytteistä. [1.]

3.1 Merileväharjoitusnäyte

Kokeiltiin valmista menetelmää, jota oli hieman muokattu, merilevänäytteelle, jossa ei ollut Tc-99:a. Analysoitiin merileväharjoitusnäyte, minkä tarkoituksena oli tutustua aikaisempaan menetelmään. Näytteet punnittiin, lisättiin merkkiaine ja tarvittavat hapot päivää ennen kuin CEM-yhtiön valmistamalla MARS 5 -mikroaaltouunipolttolaitteella tehtiin näytematriisin hajotus.

Punnittiin kuivattua ja hienonnettua merilevää noin 2 g märkäpolttoputkeen. Lisättiin märkäpolttoputkeen merkkiaineeksi 10 Bq Tc-99:a. Lisättiin samaan märkäpolttoputkeen 25 ml 65 % HNO_3 :a ja 8 ml 30 % H_2O_2 :a. Märkäpolttoputken sisältö kuohui hieman. Laitettiin märkäpolttokansi putken suun päälle ja jätettiin näyte seisomaan yön yli vetokaappiin.

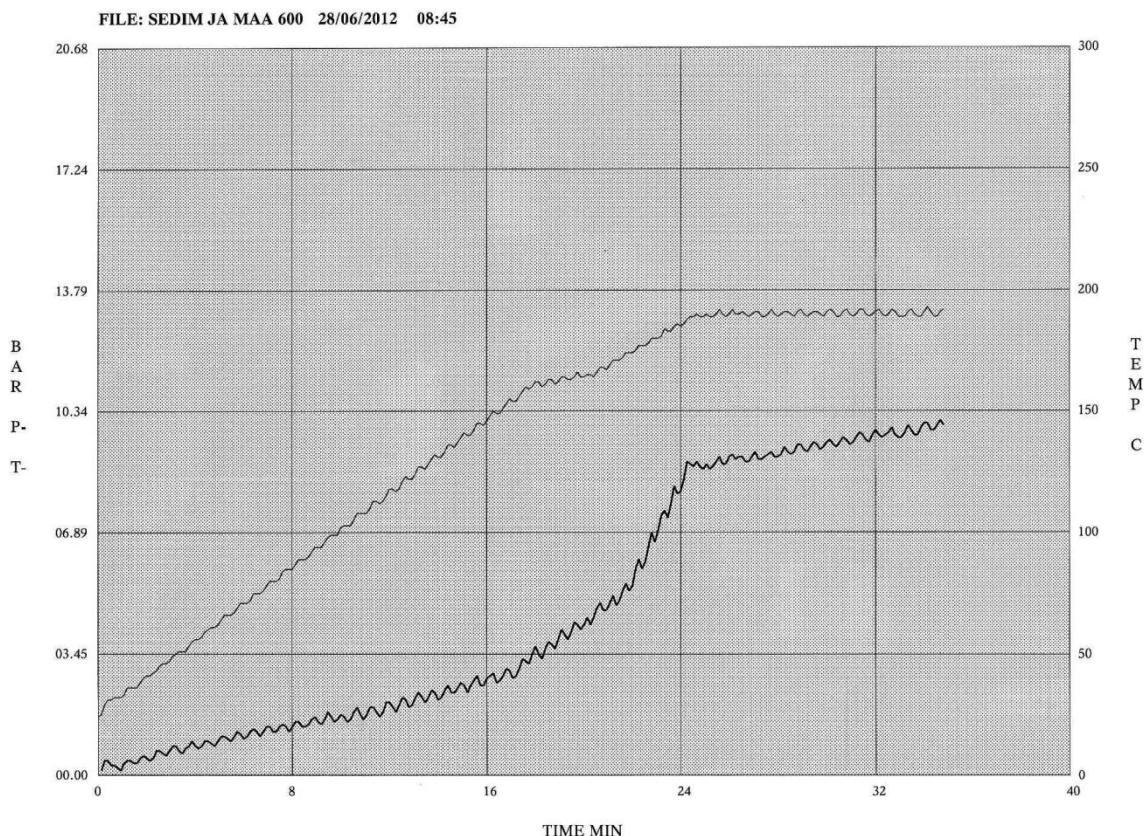
Seuraavana aamuna suoritettiin märkäpoltto MARS 5 -laitteella käyttäen valmiiksi ohjelmoitua, ko. näytteelle sopivaa märkäpoltto-ohjelmaa ”kasvi 300”, jolloin mikroaaltouuni antoi ulos 300 watin tehon. Tämä märkäpoltto-ohjelma soveltui 1–2 putkelle. Kuvassa 9 on esitetty työssä käytetty MARS 5 -märkäpolttolaitte.



Kuva 9. MARS 5 -mikroaaltomärkäpolttolaitte Nuklidianalytiikan laboratoriossa.

Kasvi-protokollassa näyte kuumennetaan ensin 20 minuutin aikana 165 °C:seen ja sen jälkeen 5 minuutin aikana 190 °C:seen, jossa sitä pidetään 15 minuuttia.

Laitteessa on paine- ja lämpötila-anturi. Kuvassa 10 on esitetty esimerkki kuvaajasta, joka saadaan tulostetuksi MARS 5 -laitteesta märkäpolton jälkeen.



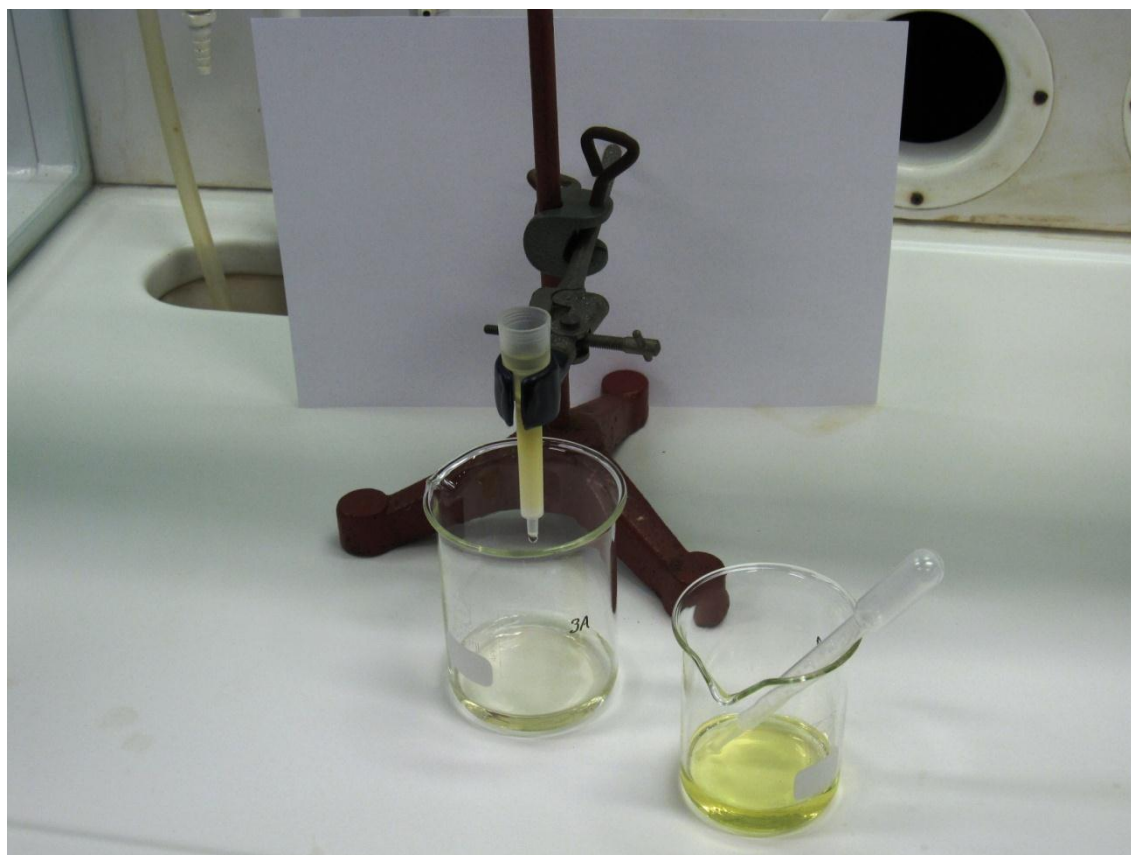
Kuva 10. Paine-lämpötila-kuvaaja ajan funktiona (ohjelma: sedim ja maa, 600 W), jossa paksu viiva on paine (bar) ja ohut viiva lämpötila (°C).

Kuvan 10 graafisesta esityksestä nähdään, että märkäpolttoputkessa tapahtuu eniten reaktioita aikavälillä 16–24 minuuttia, jolloin paineen nousu putkessa on voimakasta. Paineikäyrä ei ole vielä alkanut tasaantua, joten osa reaktioista on jäänyt hieman kesken.

Kun märkäpoltto oli suoritettu, haihdutettiin 250 ml:n dekanterilasiin MARS 5 -astiasta käänteisosmoosiveden avulla siirretty liuos kuiviin lämpölevyllä. Lisättiin haihdutusjäännökseen 25 ml 0,1 M HNO_3 :a sekä 5 ml 30 % H_2O_2 :a ja haudutettiin kellolasin alla, jotta sakka liukenisi. Kaikki sakka ei kuitenkaan liuennut. Suodatettiin liuos Whatman 40 -suodatinpaperilla, joka meni tukkoon. Siksi siirryttiin käyttämään Whatman 41 -suodatinpaperia, joka ei tukkeutunut, koska siinä huokoskoko oli suurempi.

Esikäsiteltiin Eichromin PRE-kolonne 10 ml 0,1 M typpihappoa (liuos hylättiin). Laskettiin näyteliuos keltaisen värin poistamiseksi PRE-kolonnin läpi (liuos säästettiin). Pestiin PRE-kolonnia 5 ml 0,1 M typpihappoa (liuos säästettiin). Lisättiin näyteliuokseen 2 tippaa 25 % ammoniakkia ja 4 ml 30 % H_2O_2 :a. Haudutettiin noin puoli tuntia ja jäähdytet-

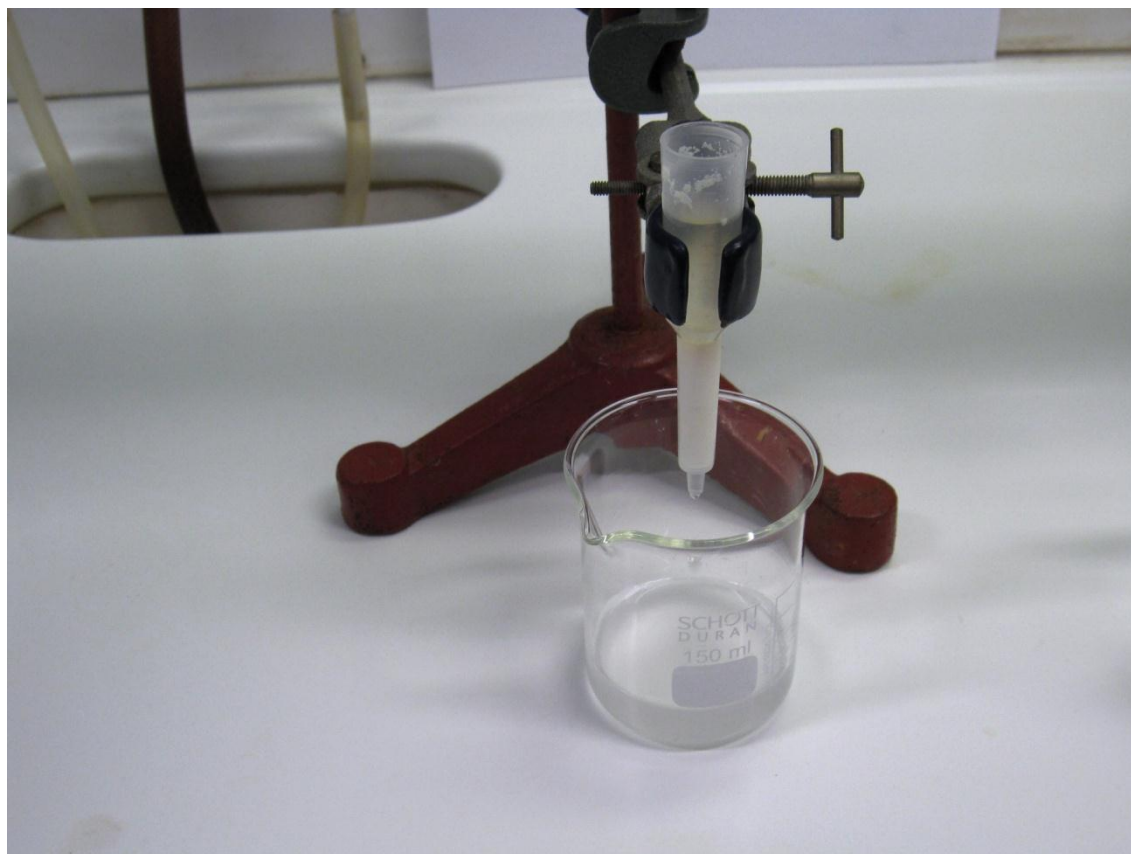
tiin. Kuvassa 11 on esitetty analyysin vaihe, jossa näyteliuos lasketaan PRE-kolonnin läpi.



Kuva 11. Näyteliuoksen suodatus PRE-kolonnin (Eichrom PRE-FILTER Resin 2 ml, partikkeli-koko 100–150 μm) läpi. Keltainen väri häiritsee nestetuikemittauksessa, jolloin tapahtuu vaimenemista. Tällöin beetaspektrin SQP(E)-arvo pienenee.

Esikäsiteltiin TEVA-kolonne, johon oli laitettu noin 2 ml TEVA-hartsia, 10 ml 0,1 M typpihappoa (liuos hylättiin). Laskettiin näyteliuos TEVA-kolonnin läpi (liuos hylättiin). Pestiin kolonnia 20 ml 1 M typpihappoa sekä 5 ml 0,1 M typpihappoa (molemmat liuokset hylättiin).

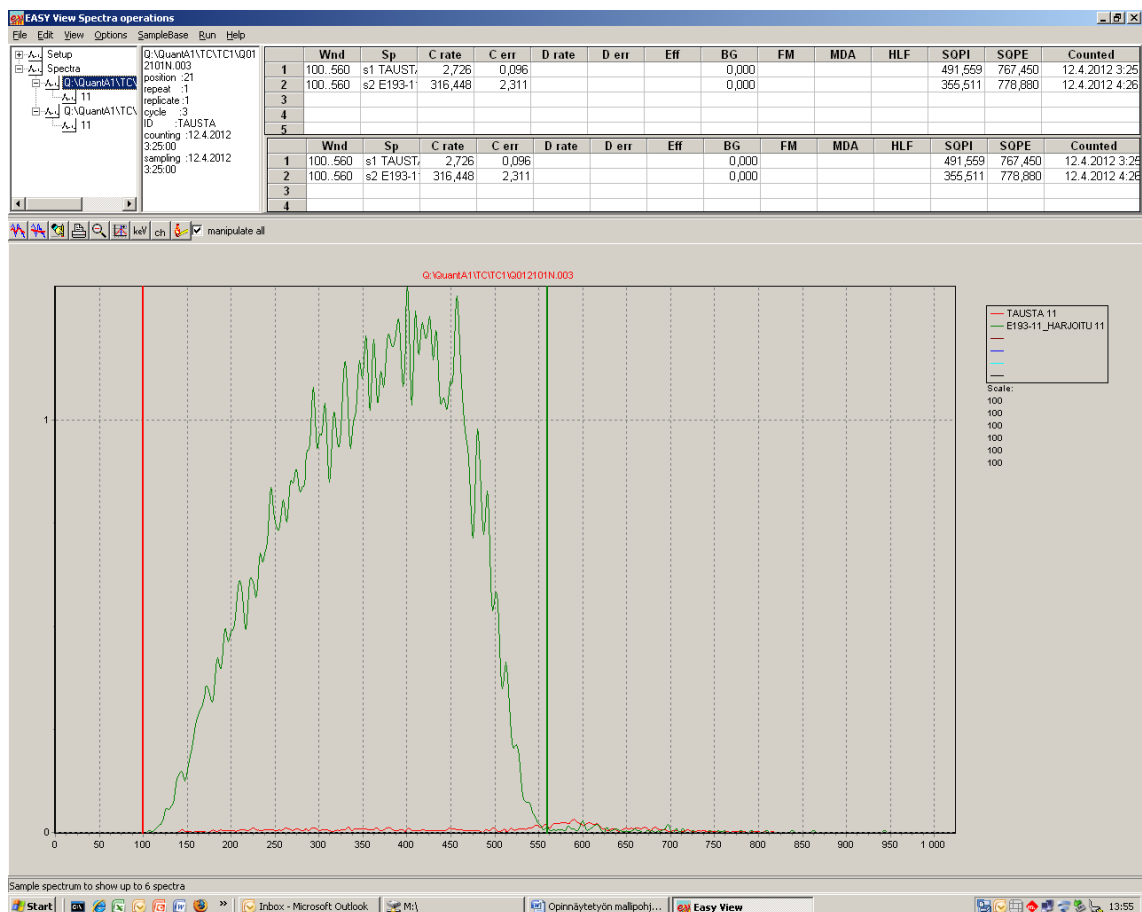
Kuvassa 12 on esitetty teknetium-99-määrittämisprosessin TEVA-kolonnivaihe.



Kuva 12. Työvaihe, jossa näyteliuos lasketaan TEVA-kolonnin läpi. Tällöin Tc-99 kiinnittyy kolonnin alaosassa olevaan valkoiseen TEVA-hartsiin. Kolonnin tiedot: BIO-RAD Poly-Prep Chromatography Column 0,8 x 4 cm.

Poistettiin TEVA-kolonnista kärki ja suodatin alapäästä leikkausveitsellä. Huuhdeltiin TEVA-hartsia, johon siis Tc-99 oli tarttunut kiinni, nestetuikepulloon 4 ml:lla tislattua vettä käyttäen apuna automaattipipettiä. Lisättiin nestetuikepulloon 15 ml Ultima Gold uLLT -nestetuikeainetta ja sekoitettiin huolellisesti. Mitattiin näytepullo lopuksi Quantulus 1220 -nestetuikespektrometrillä.

Kun nestetuikepullo oli mitattu Quantulus 1220 -nestetuikespektrometrillä, EasyView- β -spektrintulkintaohjelmalla havaittiin, että Tc-99 oli jäänyt hyvin kiinni TEVA-hartsiin. Kuvassa 13 on esitetty Wallac Oy:n kehittämällä EasyView-ohjelmalla analysoitu merilevänäytteen Tc-99-beetaspektri, joka sisältää vain Tc-99:a.



Kuva 13. Merileväharjoitusnäytteen Tc-99-beetaspektri (vihreä viiva). X-akselilla on kanava-alue (1–1024) ja y-akselilla mitatut pulssit (cpm). Pystysuora punainen viiva ja pystysuora vihreä viiva rajaavat käsiteltävän kanava-alueen; tässä käsiteltävä kanava-alue on 100–560. Näytteen beetaspektrin mittausaika oli 60 minuuttia ja taustan beetaspektrin mittausaika oli 300 minuuttia.

MARS-putkien pesu

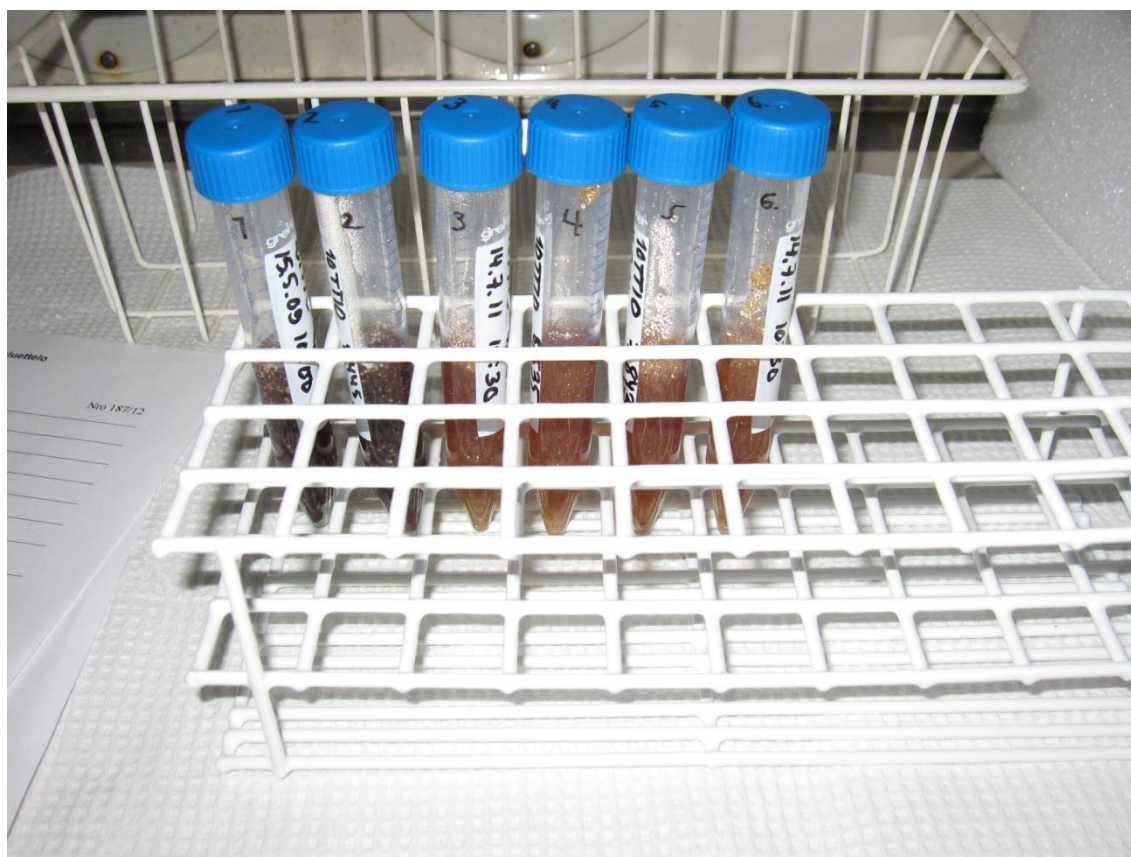
Märkäpolton jälkeen MARS-putket pestiin muun muassa radionuklidien mahdollisesti aiheuttaman kontaminaation poistamiseksi aina seuraavasti:

- Lisättiin putkiin 35–40 ml 65 % HNO_3 :a
- Suoritettiin MARS-ajo pesu-ohjelmalla
- Huuhdeltiin putket huolellisesti vesijohtovedellä
- Liutettiin yön yli 2 % Deconex-ammeessa
- Huuhdeltiin putket huolellisesti vesijohtovedellä
- Liutettiin yön yli 2 M HCl-ammeessa
- Huuhdeltiin putket huolellisesti vesijohtovedellä
- Lopuksi huuhdeltiin putket huolellisesti tislattulla vedellä.

3.2 Jätehartsinäytteet

Varsinaiset analysoitavat näytteet olivat keskiaktiivista jätehartsia, joka koostui erilaisista kationin- ja anioninvaihtohartseista [14]. Jätehartsi oli väriltään joko mustaa tai oranssia. Musta jätehartsi oli STUK:ssa suoritettujen mittausten perusteella huomattavasti aktiivisempaa kuin oranssi jätehartsi.

Kuvassa 14 on esitetty toukokuussa 2012 STUK:iin saapuneet jätehartsinäyteputket.



Kuva 14. Toukokuussa 2012 ydinvoimalasta saapuneet jätehartsinäytteet.

3.3 Mustan ja oranssin jätehartsin aktiivisuusero

Canberra Colibri -säteilymittariin liitettävällä beeta-ilmaisimella mitattiin mustan hartsiputken beeta-aktiivisuudeksi noin 500 Bq. Vastaavasti oranssin hartsiputken beeta-aktiivisuudeksi mitattiin vain noin 5 Bq. Mustan hartsin näytteenottovuosi oli 2009 ja oranssin hartsin näytteenottovuosi oli 2011. 100-kertainen beeta-aktiivisuusero saattoi johtua siitä, että musta hartsi oli vanhempaa kuin oranssi hartsi. Lisäksi havaittiin, että musta hartsi oli kovempaa kuin oranssi hartsi. Näistä seikoista voitiin päätellä, että

mustasta hartsista oli vuosien kuluessa haihtunut paljon vettä, jolloin aiemmin oranssi hartsi oli muuttunut mustaksi.

3.4 Tc-99-määrittäminen jätehartseista

Tässä alaluvussa käydään läpi, minkälaisia kokeita ja mittauksia oranssille jätehartseille ja mustalle jätehartseille suoritettiin. Periaatteena oli se, että molemmille saataisiin mitattavia tuloksia teknetium-99:n osalta.

3.4.1 Koe 1: 0,5 g oranssia jätehartsia

Ensimmäinen varsinainen Tc-99-määrittäminen tehtiin vuoden 2011 oranssista jätehartseista. Sitä punnittiin noin 0,5 g. Tc-99-merkkiainetta ei lisätty. Tc-99-määrittämisprosessi oli muuten sama kuin aiemmin kuvatussa merileväharjoitusnäytteen kohdalla, paitsi että pienemmän näytemäärän (2 g → 0,5 g) vuoksi tehtiin seuraavat muutokset analyysiprosessiin:

- MARS-putkeen lisätty 65 % HNO_3 25 ml → 20 ml
- MARS-putkeen lisätty 30 % H_2O_2 8 ml → 4 ml
- Whatman 41 -suodatus jätettiin tekemättä vähäisen sakan määrän vuoksi
- PRE-kolonnivaihe jätettiin tekemättä, koska
 - liuos ei ollut väriltään kovin keltainen
 - sakkaa ei ollut.

3.4.2 Koe 2: 2,5 g oranssia jätehartsia

Verrattuna koe 1:een koe 2:ssa tehtiin seuraavat muutokset analyysiprosessiin:

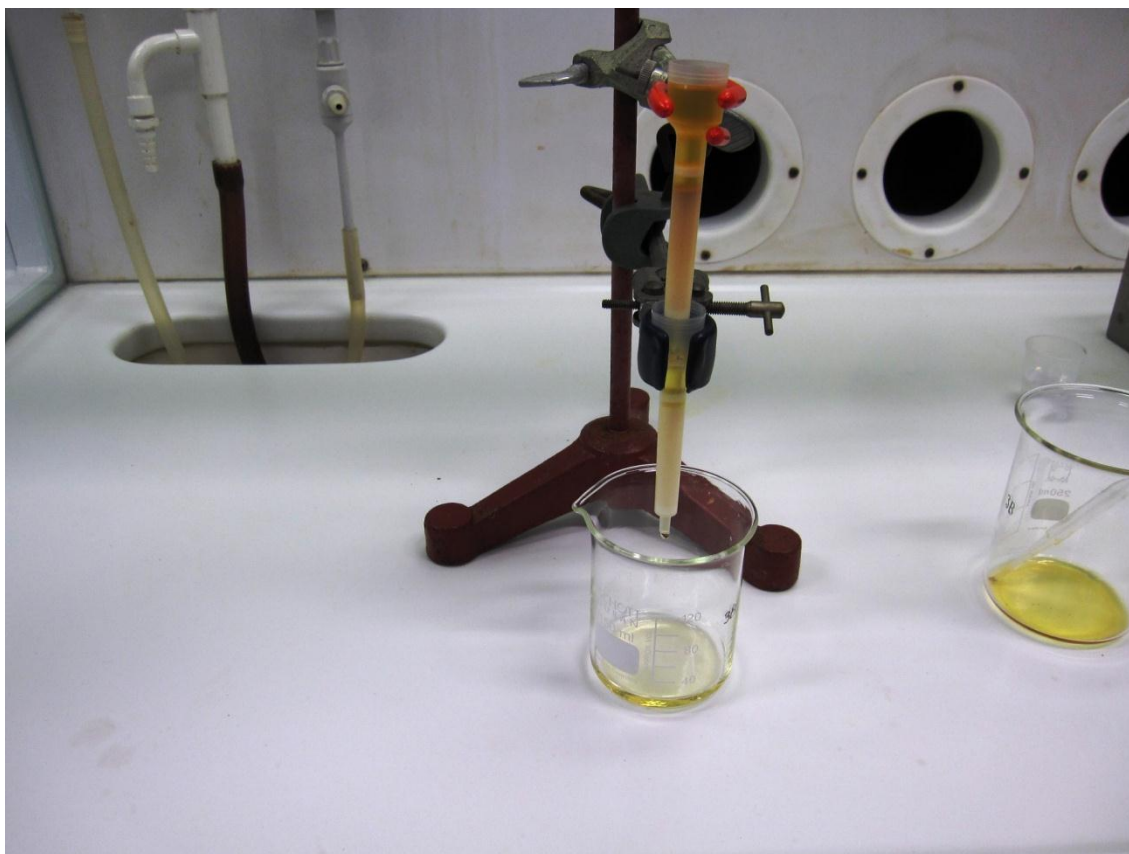
- Oranssin jätehartsin määrä 0,5 g → 2,5 g
- Kuiviin haihdutuksen jälkeen lisätty 30 % H_2O_2 5 ml → 12 ml, jotta liuoksen keltaisuutta saataisiin vähennettyä
- Tehtiin Whatman 41 -suodatus, koska sakkaa oli
- PRE-kolonnivaihe tehtiin, koska
 - liuos oli väriltään keltainen
 - sakkaa oli.

3.4.3 Koe 3: 5 g oranssia jätehartsia ja vetyfluorihappo

Verrattuna koe 2:een koe 3:ssa tehtiin seuraavat muutokset analyysiprosessiin:

- Oranssin jätehartsin määrä 2,5 g → 5 g
- MARS-putkeen lisätty 65 % HNO_3 20 ml → 40 ml
- MARS-putkeen lisätty 30 % H_2O_2 4 ml → 6 ml
- MARS-putkeen lisättiin 3 ml 40 % HF:a, jotta näytematriisin hajotus olisi tehokkaampaa
- MARS-poltto tehtiin kaksi kertaa peräkkäin
- Whatman 41 -suodatuksen jälkeen
 - Haihdutettiin kuiviin lämpölevyllä HF:n poistamiseksi
 - Liuotettiin 20 ml 0,1 M HNO_3
 - Haudutettiin lämpölevyllä 0,5 h kellolasin alla
- PRE-kolonnivaiheessa ketjutettiin kaksi PRE-kolonnia peräkkäin, jotta keltaisen värin poisto olisi tehokkaampaa
- Ammoniakin lisäyksen jälkeen lisättiin 30 % H_2O_2 4 ml → 8 ml
- Haudutettiin lämpölevyllä 0,5 h → 1 h.

Kuvassa 15 on esitetty, kuinka kaksi PRE-kolonnia ketjutettiin keltaisen värin poistamiseksi tehokkaammin.



Kuva 15. Kahden PRE-kolonnin ketjutus analyysiliuoksen keltaisen värin poistamiseksi tehokkaammin.

Kuvasta 15 nähdään, että kaksikaan peräkkäin ketjutettua PRE-kolonnia ei riitä poistamaan keltaista väriä kokonaan vahvasti keltaisesta analyysiliuksesta.

3.4.4 Koe 4: Tc-99:n eluointi TEVA-hartsista 10 M typpihapolla

Koe 4:n tarkoituksena oli tutkia, eluoituuko Tc-99 TEVA-hartsista 10 M typpihapolla, koska huomattiin, että TEVA-harts sisälsi epäpuhtautena pienen määrän uraania, josta päästäisiin eroon, kun TEVA-hartsia ei huuhdeltaisi nestetuikepulloon. Uraani-ongelma ilmeni erityisesti silloin, kun jätehartsin aktiivisuus oli pieni, eli käytännössä silloin, kun analysoitiin oranssia jätehartsia.

Koe 4:ssä näytematriisi oli 30 ml 0,1 M HNO_3 :a, johon oli lisätty 1 Bq Tc-99-merkkiainetta. Suodatus- ja PRE-kolonnivaihe voitiin ohittaa, koska näyteliuksessa ei ollut jätehartsia, eikä näin ollen sakkaa tai keltaista väriä. Myöskään MARS-polttoa ei luonnollisesti tehty.

Kun näyteliuos oli laskettu TEVA-kolonnin läpi, aluksi TEVA-kolonne pestiin 25 ml 0,1 M HNO_3 :a, jota liuosta ei säästetty. Eluoiitiin Tc-99 TEVA-kolonnista 3 ml 10 M HNO_3 :a 50 ml dekantterilasiin, mikä tehtiin kolme kertaa, jotta Tc-99 saatiin mahdollisimman tarkoin eluoitua pois TEVA-hartsista. Tällöin saatiin aikaan kolme näytettä, jolloin tutkittiin, missä vaiheessa Tc-99 eluoituu TEVA-kolonnista, eli minkälaiset beetaspektrit, ja Tc-99-aktiivisuudet, kustakin eluoinnista saatiin. Haihdutettiin näyteliuokset kuiviin, jotta beetaspektrin mittaussvaiheessa häiritsevä väkevä typpihappo saatiin poistetuksi. Liuotettiin haihdutusjäännökset 1 ml 3 M HNO_3 :a ja dekanttoitiin liuokset tuikepulloihin. Huuhdeltiin 50 ml dekantterilasit, joita oli siis kolme kappaletta, vielä kaksi kertaa 0,5 ml 3 M HNO_3 :lla ja dekanttoitiin liuokset (2 x 0,5 ml) nestetuikepulloihin. Lisättiin kuhunkin tuikepulloon 12 ml Ultima Gold uLLT -nestetuikeainetta ja mitattiin beetaspektrit.

Tehtiin vielä yksi näytesarja, joka sisälsi kolme näytettä ja näin ollen myös kolme nestetuikepulloa. Tässä näytesarjassa tutkittiin, jäikö näytedekantterilaseihin (3 kpl) vielä jäljelle Tc-99:a ensimmäisten huuhtelujen jäljiltä.

3.4.5 Koe 5: 0,5 g oranssia jätehartsia, Tc-99-lisäys ja Tc-99:n eluointi

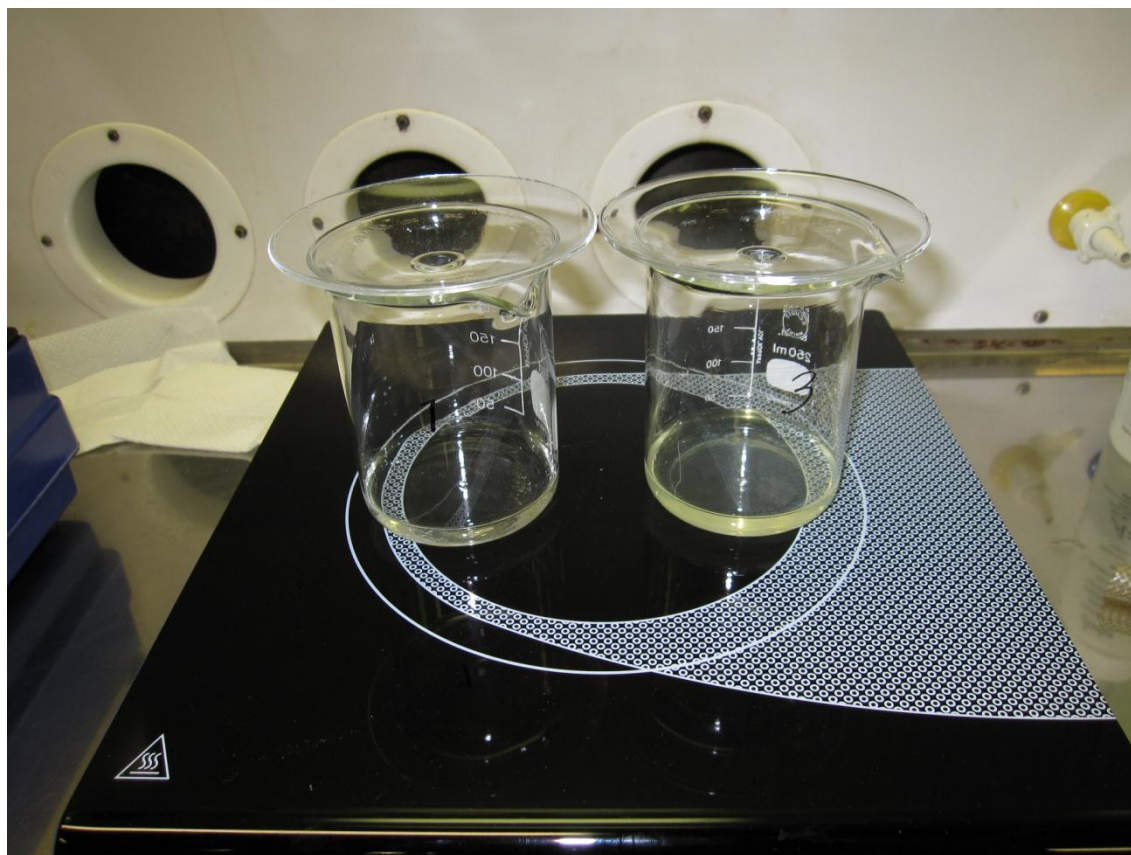
Kokeessa 5 tutkittiin, miltä oranssin jätehartsin beetaspektri näytti, kun lisättiin MARS-putkeen jätehartsin punnituksen jälkeen 3,3 Bq Tc-99-merkkiainetta sekä tutkittiin, kuinka Tc-99 saatiin eluoitua pois TEVA-kolonnista väkevällä typpihapolla. Tc-99:n eluointi TEVA-kolonnista tehtiin, koska aikaisemmin oli havaittu, että TEVA-harts sisälsi epäpuhtautena pienen määrän uraania, joka häiritsi beetaspektrin analysointivaiheessa.

Kun näyteliuos oli laskettu TEVA-kolonnin läpi, unohdettiin suorittaa TEVA-kolonnin pesu 25 ml 0,1 M HNO_3 :a, mikä ei kuitenkaan johtanut analyysiprosessin hylkäämiseen. Eluoiitiin Tc-99 TEVA-kolonnista 12 ml 10 M HNO_3 :a. Haihdutettiin Tc-99:n sisältävä väkevä HNO_3 -liuos kuiviin lämpölevyllä 50 ml dekantterilasissa. Liuos pääsi palamaan pohjaan, minkä jälkeen liuotettiin pohjaan palanut musta sakka 65 % HNO_3 :lla ja 37 % HCl :lla, jolloin liuos muuttui taas värittömäksi ja kirkkaaksi. Haihdutettiin liuos kuiviin. Liuotettiin haihdutusjäännös 2 ml 3 M HNO_3 :lla (1 ml + 2 x 0,5 ml). Dekanttoitiin yhteensä 2 ml:n liuotusliuos, kolmessa osassa, jokaisen liuotuksen jälkeen nestetuikepulloon ja lisättiin 12 ml nestetuikeainetta ja suoritettiin spektrin mittaaminen.

3.4.6 Koe 6: 0,5 g mustaa jätehartsia, tuikepullon gammamittaus

Tässä analyysiprosessissa analysoitiin ensimmäistä kertaa mustaa jätehartsia, joka oli siis huomattavasti oranssia jätehartsia aktiivisempaa. Analyysiprosessi suoritettiin kuten kokeessa 1. Tehtiin analyysiprosessiin kuitenkin seuraavat muutokset: Kun näyteliuos oli laskettu TEVA-kolonnin läpi, pestiin TEVA-kolonnissa oleva TEVA-harts 25 ml 0,1 M HNO_3 :a 1 M HNO_3 :n sijaan. Lisäksi nestetuikeainetta lisättiin nestetuikepulloon 12 ml 15 ml:n sijaan.

Arvioitiin, että kun märkäpoltettiin mustaa jätehartsia, keltaista väriä syntyisi enemmän kuin märkäpoltettaessa oranssia jätehartsia. Näin ei kuitenkaan tapahtunut, vaan keltaista väriä syntyi mustasta jätehartsista jopa vähemmän kuin oranssista jätehartsista, mikä oli tietenkin positiivinen yllätys. Kuvassa 16 vasemmalla on analyysiliuos, jossa analysoidaan mustaa jätehartsia. Vastaavasti kuvassa 16 oikealla on analyysiliuos, jossa analysoidaan oranssia jätehartsia. Molemmat analyysiliuokset ovat samassa työvaiheessa: jäähtymässä ja odottamassa Whatman 41 -suodatusta.



Kuva 16. Vasemmalla on analyysiliuos, jossa analysoidaan mustaa jätehartsia (0,5 g) ja oikealla on analyysiliuos, jossa analysoidaan oranssia jätehartsia (0,5 g). Liuokset ovat samassa työvaiheessa.

Gammamittaus

Myöhemmin kuvan 16 vasemmanpuoleisesta liuoksesta (0,5 g mustaa jätehartsia) prosessoitu näyte analysoitiin Quantulus 1220 -nestetuikespektrometrin lisäksi myös gammaspektrometrillä, jotta saatiin selville, mitä radionuklideja nestetuikepullosta oleva näyte ylipäättään sisälsi. Gammaspektrometrinen analyysi oli lähtökohtana Tc-99-beetaspektrissä häiritsevien radionuklidien poistamiseksi analysoitavasta näyteliuoksesta.

Kaikista kuvassa 14 olevista, toukokuussa 2012 STUK:iin saapuneista jätehartsinäyteputkista, 2 mustaa ja 4 oranssia, otettiin 0,5 g:n näyte ja suoritettiin koko teknetium-99-analyysiprosessi sisältäen beetaspektrin analyysin beetaspektrintulkintaohjelmalla. Koe 6:ssa kuvatun analyysiprosessin lisäksi tehtiin siis vielä 5 Tc-99-analyysiä, mutta näistä 5:stä ei tehty kuitenkaan gammamittauksia.

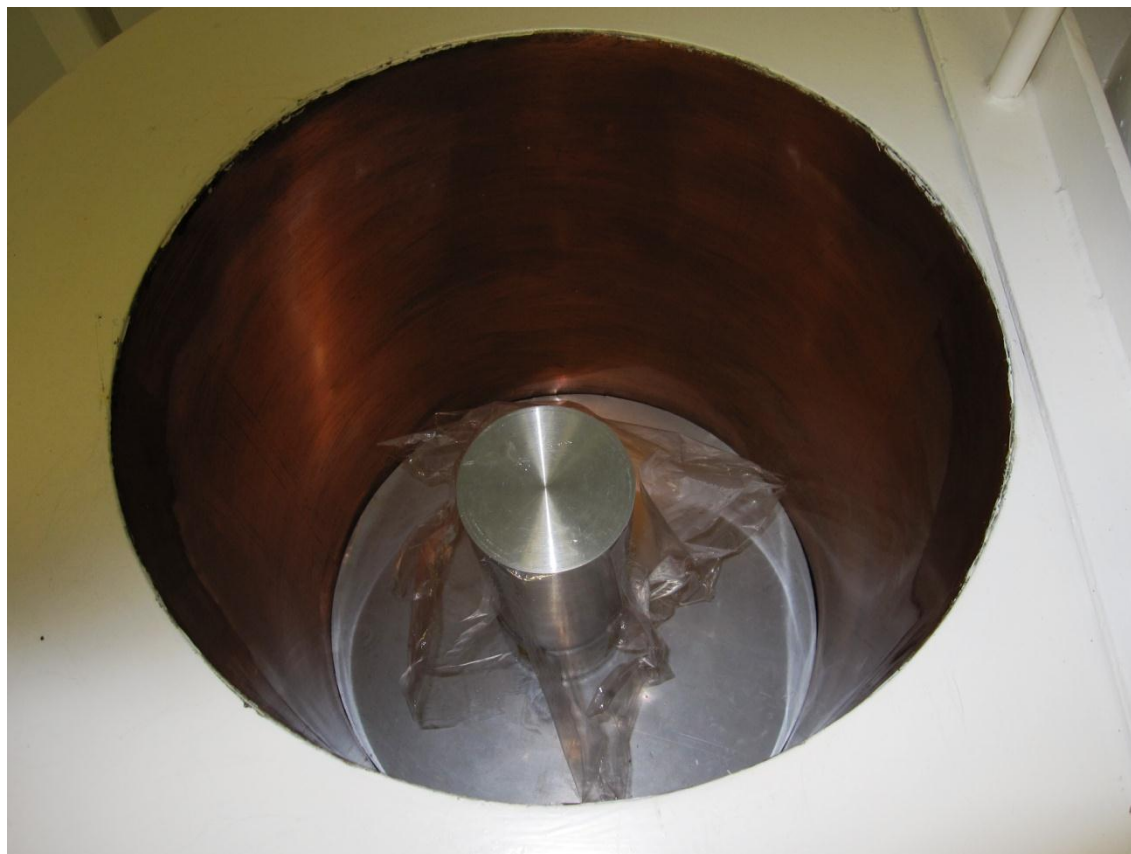
3.4.7 Koe 7: 0,5 g mustaa jätehartsia, 0,2 M HCl ja Tc-99-merkkiaine

Kokeessa 7 analysoitiin kaksi 0,5 g:n näytettä mustaa, toukokuussa 2012 saapunutta, jätehartsia. Analyysiprosessi oli muuten samanlainen kuin aikaisemmin, paitsi että TEVA-kolonne pestiin 25 ml 0,2 M HCl:lla 25 ml 0,1 M HNO₃:n sijaan sen jälkeen, kun analyysiliuos oli laskettu TEVA-kolonnin läpi. Tällä muutoksella pyrittiin siihen, että Tc-99-beetaspektrissä olisi mahdollisimman vähän häiritseviä radionuklideja, kuten esimerkiksi Co-60:a. Lisäksi toiseen 0,5 g:n näytteeseen lisättiin 2,5 Bq Tc-99-merkkiainetta. Tc-99-merkkiaineen lisäyksen tarkoituksena oli tutkia, muistuttivatko nämä kaksi tässä kokeessa 7 saatua Tc-99-beetaspekttriä toisiaan. Täten voitiin arvioida muiden mustassa jätehartsissa olevien radionuklidien, joita ei ollut saatu poistetuksi analyysiprosessin aikana, mahdollisesti aiheuttamaa häiriötä teknetium-99-beetaspektrissä.

3.4.8 Koe 8: 0,5 g mustaa jätehartsia ja gammamittaus

Kuvan 14 näyteputkista 1 ja 2 otettiin kummastakin kokeessa 8 kaksi 0,5 g:n näytettä, eli kokeessa 8 oli yhteensä 4 näytettä mustaa jätehartsia. Analyysiprosessi oli muuten samanlainen kuin aikaisemmin, kuten koe 7:ssä ilman Tc-99-merkkiainetta, paitsi että toiselle näyteputki 2:sta otetulle hartsinäytteelle tehtiin analyysiprosessin päätteeksi, nestetuikepullon beetaspektrinmittauksen jälkeen, gammaspektrometrinen mittaus beetaspektrissä häiritsevien radionuklidien tunnistamista varten. Gammamittaus suoritettiin

laittamalla nestetuikepullo gammaspektrometriin ja mittaamalla 3–4 tuntia. Kuvassa 17 on esitetty STUK:n gammamittaushuoneessa 1, γ_1 , oleva gammaspektrometri F9 kansi avattuna.



Kuva 17. Ortecin gammaspektrometri F9 kansi avoinna STUK:n gammamittaushuoneessa γ_1 . Nestetuikepullo asetettiin gammaspektrometriseen mittaukseen keskelle keskellä näkyvää koroketta ja tämän jälkeen lyijykuorisen gammaspektrometrin lyijykansi suljettiin ennen kuin mittaus aloitettiin. Kuvassa näkyvä ohut sisin kuorikerros on kuparia.

3.4.9 Koe 9: häiritsevien radionuklidien poisto Diphonix-hartsilla

Tässä kokeessa Triskemin valmistamalla Diphonix-hartsilla, partikkelikoko 100–200 mesh eli 149–74 μm , yritettiin poistaa 50 ml 1,6 M HNO_3 :een tehdyn testiliuoksen sisältämät radionuklidit cesium-137 (Cs-137), koboltti-60 (Co-60) ja antimoni-125 (Sb-125), joita oli mustassa jätehartsissa gammaspektrometrisen analyysin perusteella [15].

Kokeessa 9 lisättiin testiliuokseen 1 ml 30 % H_2O_2 :a, haudutettiin lämpölevyllä noin puoli tuntia ja jäähdytettiin. Lisättiin 250 ml:n dekanterilasissa olevaan analyysiliuokseen noin 10 ml Diphonix-hartsia ja magneettisekoitettiin seosta noin kaksi tuntia. Suodatettiin seos Whatman 41 -suodatinpaperin läpi. Kaadettiin näyteliuos niin sanottuun

T-purkkiin, jota käytetään yleisesti tehtäessä gammaspektrometrisiä mittauksia. Merkittiin näytemääräksi 1 ja tiheydeksi 1 (ks. kuva 20). Suljettiin näyteliuoksen sisältävä T-purkki muovipussiin ja vietiin gammamittaukseen. Mitattiin näytettä gammaspektrometrissä noin 3 tuntia.

Kuvassa 18 on esitetty koe 9:n työvaihe, jossa sekoitetaan Diphonix-hartsia magneettisekoituksella.



Kuva 18. Diphonix-hartsin magneettisekoitus.

3.4.10 Koe 10: cesium-137:n poisto AMP:lla

Kokeessa 10 Sigma-Aldrichin valmistamalla ammoniummolybdofosfaatilla, AMP, yritettiin poistaa cesium-137 testiliuoksesta. Lisättiin aiemmin, kokeessa 9, gammaspektrometrisesti mitattuun liuokseen noin 0,4 g voimakkaan keltaista, kiteistä AMP:a. Magneettisekoitettiin seosta 1,5 tuntia. Suodatettiin liuos kahdesti 0,45 μm :n ruiskusuodatimella. Kaadettiin ruiskusuodatettu liuos T-purkkiin. Merkittiin näytemääräksi 1 ja tiheydeksi 1. Suljettiin näyteliuoksen sisältävä T-purkki muovipussiin ja vietiin gammamittaukseen. Mitattiin näytettä gammaspektrometrissä noin 3 tuntia.

Kuvassa 19 on esitetty koe 10:n työvaihe, jossa sekoitetaan AMP:a magneettisekoituksella.



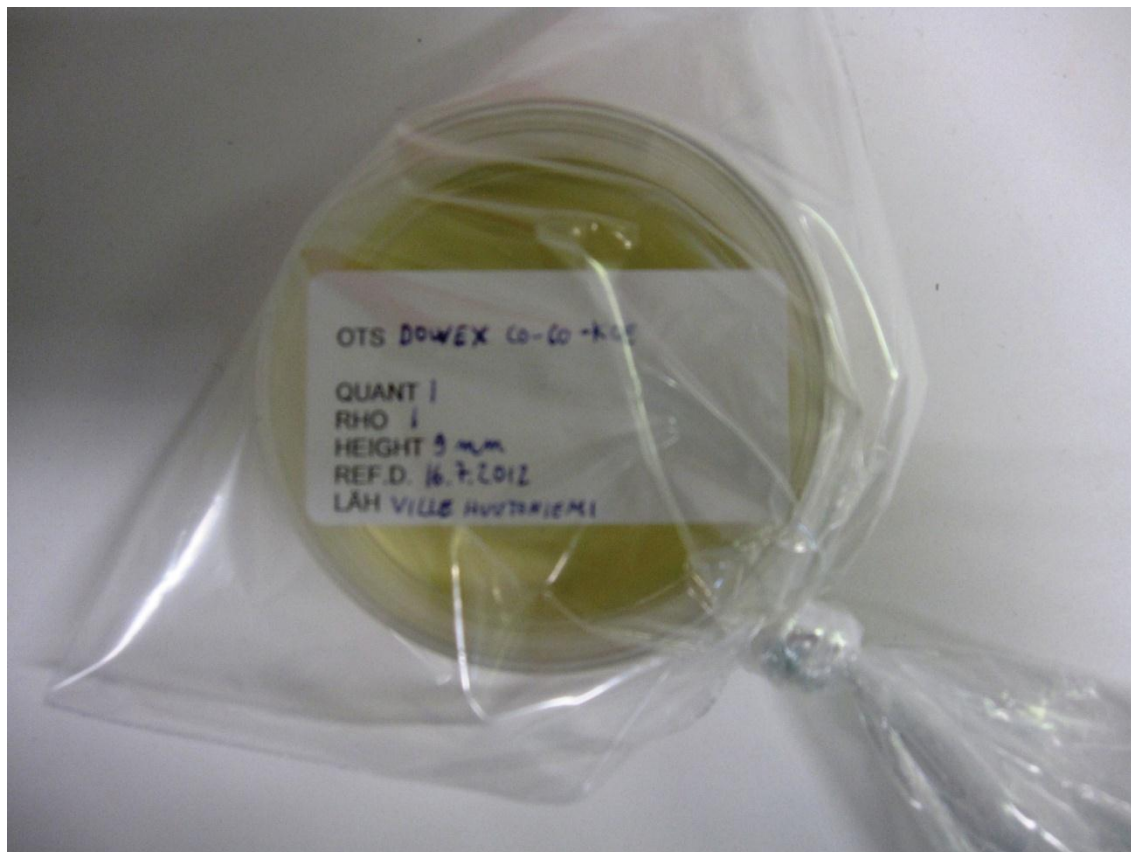
Kuva 19. AMP:n magneettisekoitus.

3.4.11 Koe 11: häiritsevien radionuklidien poisto Dowex-hartsilla

Sigma-Aldrichin valmistamalla Dowex-50Wx8-hartsilla, partikkelikoko 100–200 mesh eli 149–74 μm , yritettiin poistaa aiemmin, kokeessa 10, gammaspektrometrisesti mitattua liuoksesta Tc-99-beetaspektrissä häiritsevät radionuklidit cesium-137, koboltti-60 ja antimoni-125. Koe 10:n gammaspektrometrissä mitattu, kaksi kertaa 0,45 μm :n ruis-
kusuodattimella suodatettu, vaaleankeltainen liuos haihdutettiin kuiviin lämpölevyllä. Lisättiin haihdutusjäännökseen 30 ml 0,5 M HNO_3 :a, 1 ml 30 % H_2O_2 :a ja haudutettiin lämpölevyllä 0,5 tuntia ja jäähdytettiin. Lisättiin 250 ml:n dekantterilasissa olevaan analyysiliuokseen noin 10 ml Dowex-50Wx8-hartsia ja magneettisekoitettiin seosta noin kaksi tuntia. Suodatettiin seos Whatman 41 -suodatinpaperin läpi. Huuhdeltiin dekantterilasi 20 ml 0,5 M HNO_3 :a ja kaadettiin huuhteluliuos saman Whatman 41 -suodatinpaperin läpi analyysiliuokseen. Kaadettiin näyteliuos T-purkkiin. Suljettiin näy-

teliuoksen sisältävä T-purkki muovipussiin ja vietiin gammamittaukseen. Mitattiin näytettä gammaspektrometrissä noin 3 tuntia.

Kuvassa 20 on esitetty gammaspektrometriseen mittaukseen menevä T-purkki.



Kuva 20. T-purkki muovipussissa.

3.4.12 Koe 12: 0,5 g mustaa jätehartsia ja Dowex-käsittely

Viimeisessä kokeessa suoritettiin koko liitteessä 4 kuvattu, tässä opinnäytetyössä kehitetty, analyysiprosessi 0,5 g:lle toukokuussa 2012 NAL-laboratorioon saapunutta mustaa jätehartsia vielä kerran alusta loppuun. Kuitenkaan Tc-99m-merkkiainetta ei lisätty. Lähinnä teknetium-99m-merkkiaineen korkean hinnan vuoksi sitä ei käytetty lainkaan tätä analyysiprosessia kehitettäessä. Lisäksi Tc-99m-merkkiaineen käytön periaatteet tunnettiin NAL:ssa entuudestaan. Whatman 41 -suppilosuodatuksen jälkeen päädyttiin käyttämään kahden tunnin magneettisekoituksessa 15 ml Dowex-50Wx8-hartsia Tc-99-beetaspektrissä häiritsevien radionuklidien Cs-137:n, Co-60:n ja Sb-125:n poistamiseksi.

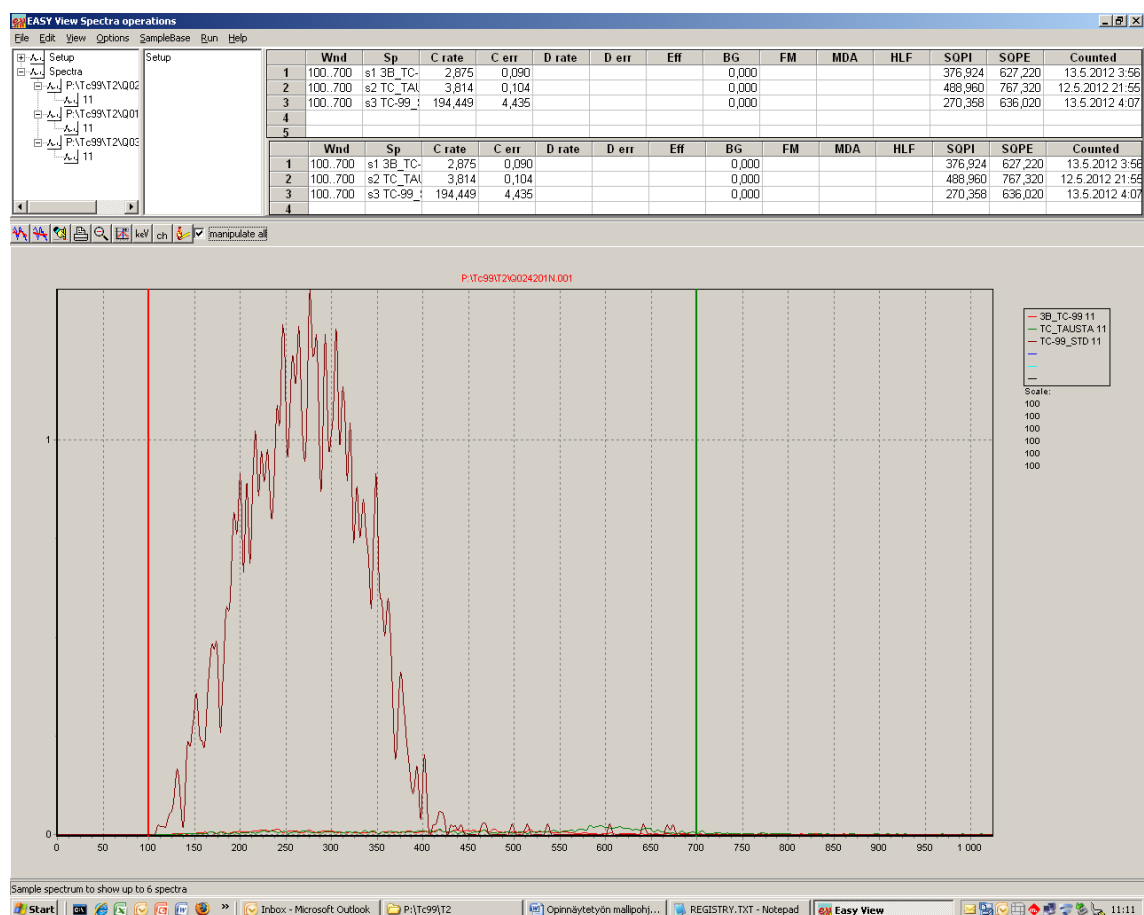
4 Tulokset

4.1 Oranssi jäteharts

Kun Canberra Colibri -säteilymittariin liitettyllä beetailmaisimella mitattiin näyteputki, joka sisälsi oranssia jätehartsia, beeta-aktiivisuudeksi saatiin noin 5 Bq. Vastaavasti suunnilleen saman verran mustaa jätehartsia sisältävä näyteputki antoi lukeman noin 500 Bq, joten oranssin ja mustan jätehartsin aktiivisuusero oli noin 100-kertainen. Näin ollen ongelmaksi muodostui se, että oranssia jätehartsia olisi täytynyt ottaa analysoitavaksi huomattavasti enemmän kuin mustaa jätehartsia, jotta olisi saatu mitattavia tuloksia teknetium-99:n osalta. Tämä olisi johtanut muun muassa siihen, että analyysios olisi ollut vahvasti keltaista, mikä taas olisi aiheuttanut merkittävää vaimenemista Tc-99-beetaspektriä mitattaessa.

Kokeessa 3 näytteenä oli noin 5 g oranssia jätehartsia, joka oli suurin analysoitu massa oranssia jätehartsia. Tässä kokeessa jouduttiin käyttämään 40 % HF:a suuren näyttemäärän hajottamiseksi MARS-poltossa, mistä aiheutui muun muassa se, että yhden analyysiprosessissa käytetyn vetokaapin lasiseinät samenoivat vetyfluorihapon vaikutuksesta.

Kuvassa 21 on esitetty koe 3:n beetaspektri beetaspektrintulkintaohjelmalla analysoituna. Näytettä ja taustaa mitattiin kumpaakin 360 minuuttia mittauksen kannalta riittävän aktiivisuusinformaation saamiseksi. Tc-99-standardin mittaussajaksi riitti 10 minuuttia.

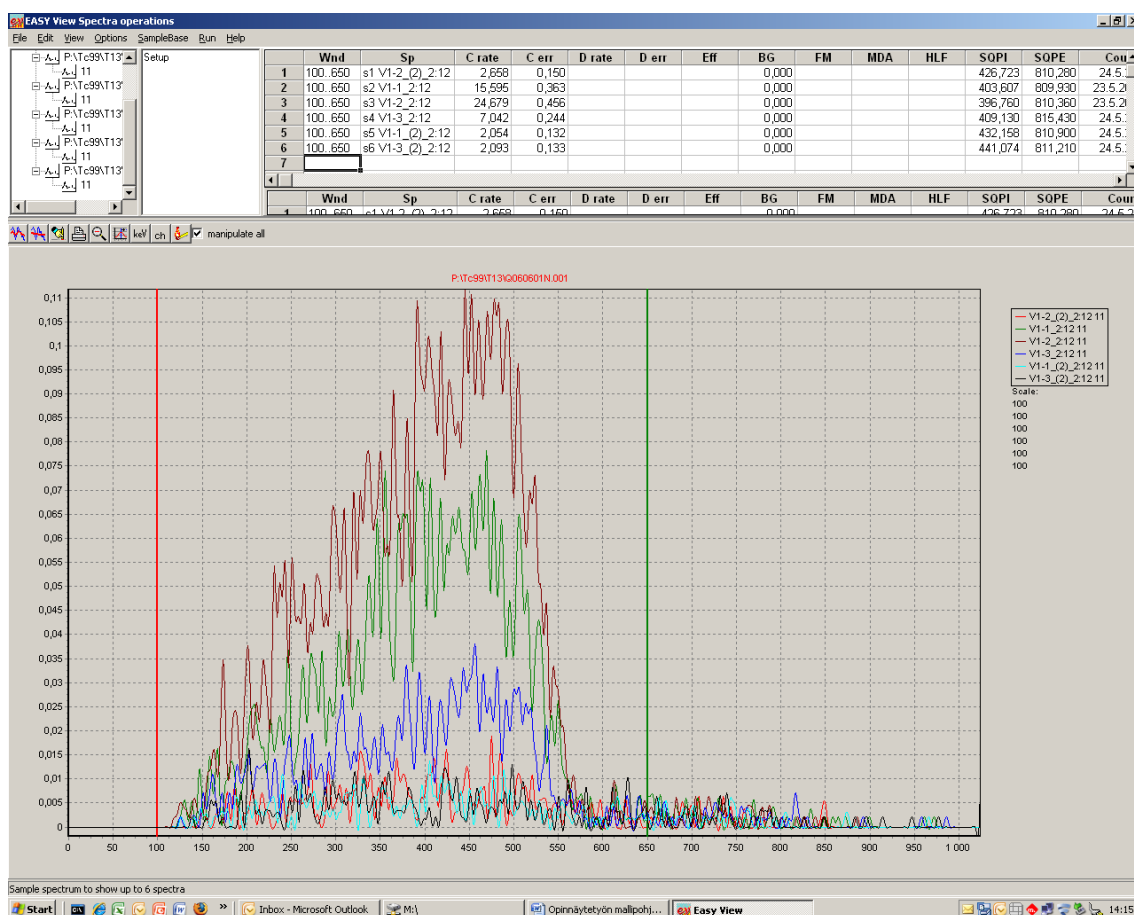


Kuva 21. Tc-99-standardin beetaspektri näkyy kuvassa tummanpunaisella. Kirkkaanpunainen "pohjaviiva" on oranssia jätehartsia sisältäneen koe 3:n beetaspektri, joka ei eroa vihreän viivan esittämästä taustan beetaspektristä.

Kuvan 21 beetaspektrin perusteella voitiin todeta, että 5 g oranssia jätehartsia ei sisältänyt havaittavaa määrää Tc-99:a. Täten huomio kohdistui mustaan jätehartsiin, koska sen beeta-aktiivisuus oli mittauksen perusteella siis huomattavasti suurempi oranssiin jätehartsiin verrattuna.

Tc-99:n eluointi TEVA-hartsista 10 M typpihapolla

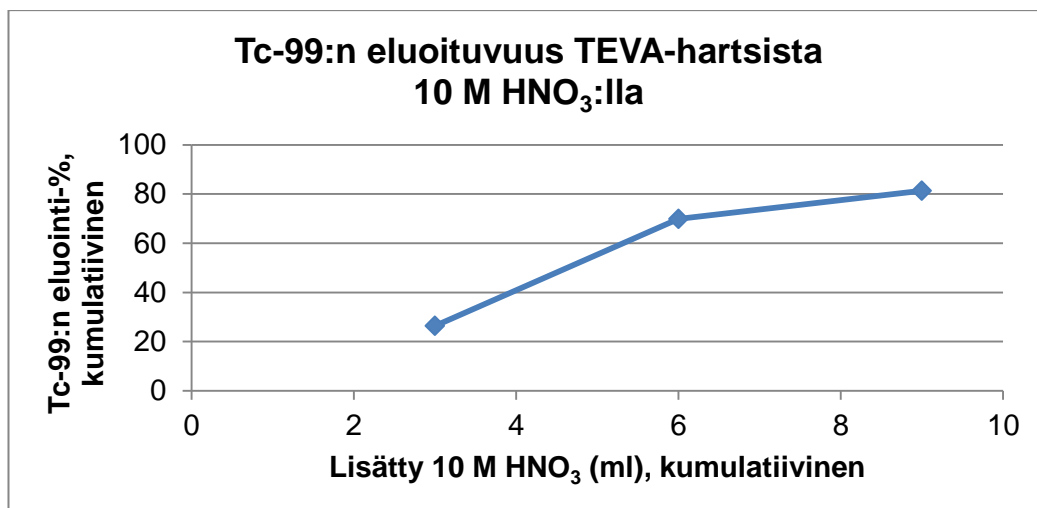
Koe 4:ssä tutkittu Tc-99:n eluointi TEVA-hartsista 10 M typpihapolla onnistui hyvin. Tc-99:stä eluotui 80 % 9 ml 10 M HNO_3 :a. Toisessa koesarjassa tutkittiin, saadaanko kaikki Tc-99 liuotettua dekanterilasista 1 ml 3 M HNO_3 :a. Tulokseksi saatiin, että keskimäärin 8 % Tc-99:stä oli jäänyt näytedekanterilaseihin. Kuvassa 22 on esitetty edellä kuvattu tilanne analysoituna beetaspektrintulkintaohjelmalla.



Kuva 22. Tc-99:n eluointi TEVA-hartsista 10 M typpihapolla. Kuvan yläosassa olevasta taulukosta nähdään, että suurimmat aktiivisuudet (sarake "C rate") olivat s3:lla (1. koesarjan 2. näyte) ja s1:llä (2. koesarjan 2. näyte). Mittausaika oli kaikilla näytteillä 120 minuuttia.

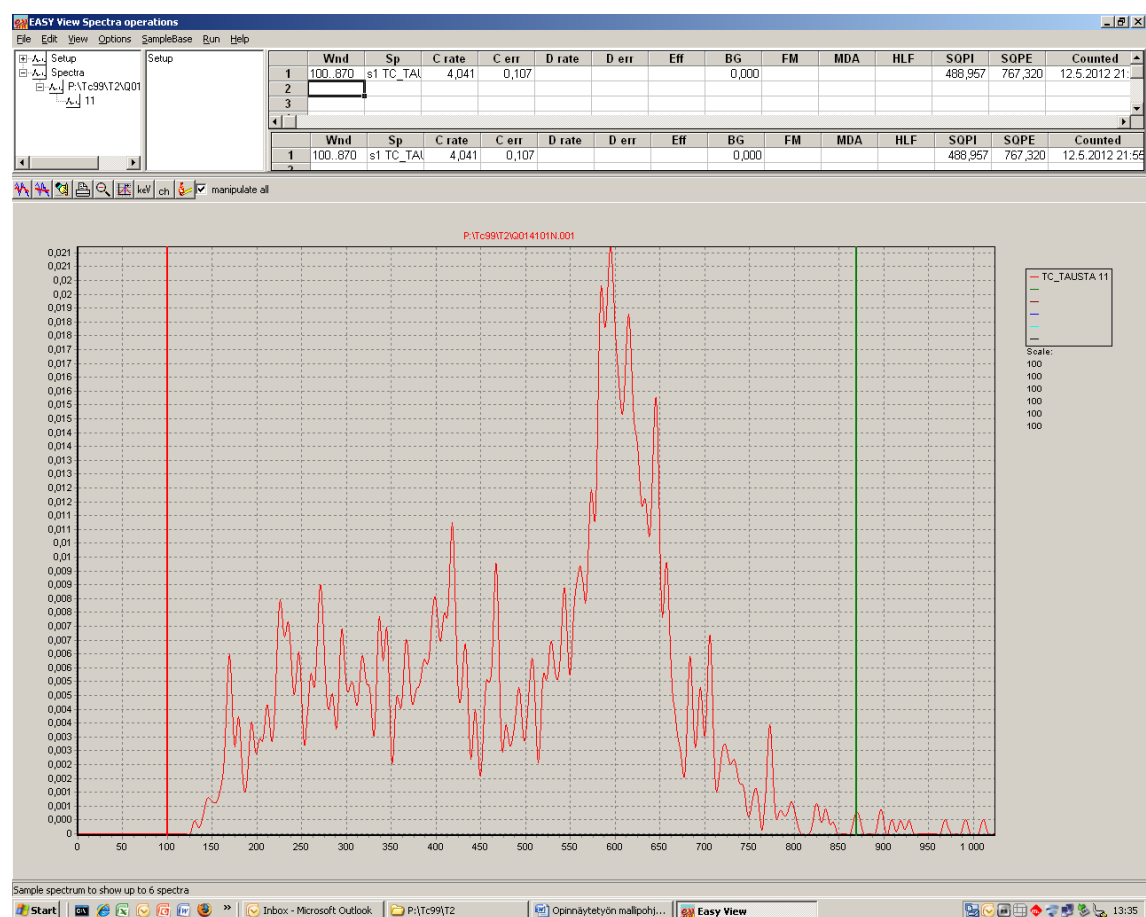
Kuvan 22 spektrinmukainen tarkastelu tehtiin uraani-ongelman vuoksi, joka ilmeni, kun TEVA-hartsissa epäpuhtautena olleen uraanin aktiivisuus oli samaa luokkaa mitattavan Tc-99-aktiivisuuden kanssa. Tämä koski tilannetta, jolloin analysoitiin Tc-99:n osalta nolla-aktiivista oranssia jätehartsia. Kun Tc-99 eluointiin pois TEVA-hartsista 10 M typpihapolla, Tc-99 voitiin analysoida nestetuikelaskimella ilman uraanipitoista TEVA-hartsia.

Kuvassa 23 on esitetty teknetium-99:n eluotuvuus 10 M typpihapolla (3 x 3 ml) TEVA-hartsista kumulatiivisesti.



Kuva 23. Koe 4:ssä tutkittu teknetium-99:n eluointi TEVA-hartsista 10 M typpihapolla (3 x 3 ml).

Kuvassa 24 on esitetty TEVA-harts-taustanäytteen beetaspektri, josta näkyy, että TEVA-hartsissa on epäpuhtautena uraania.



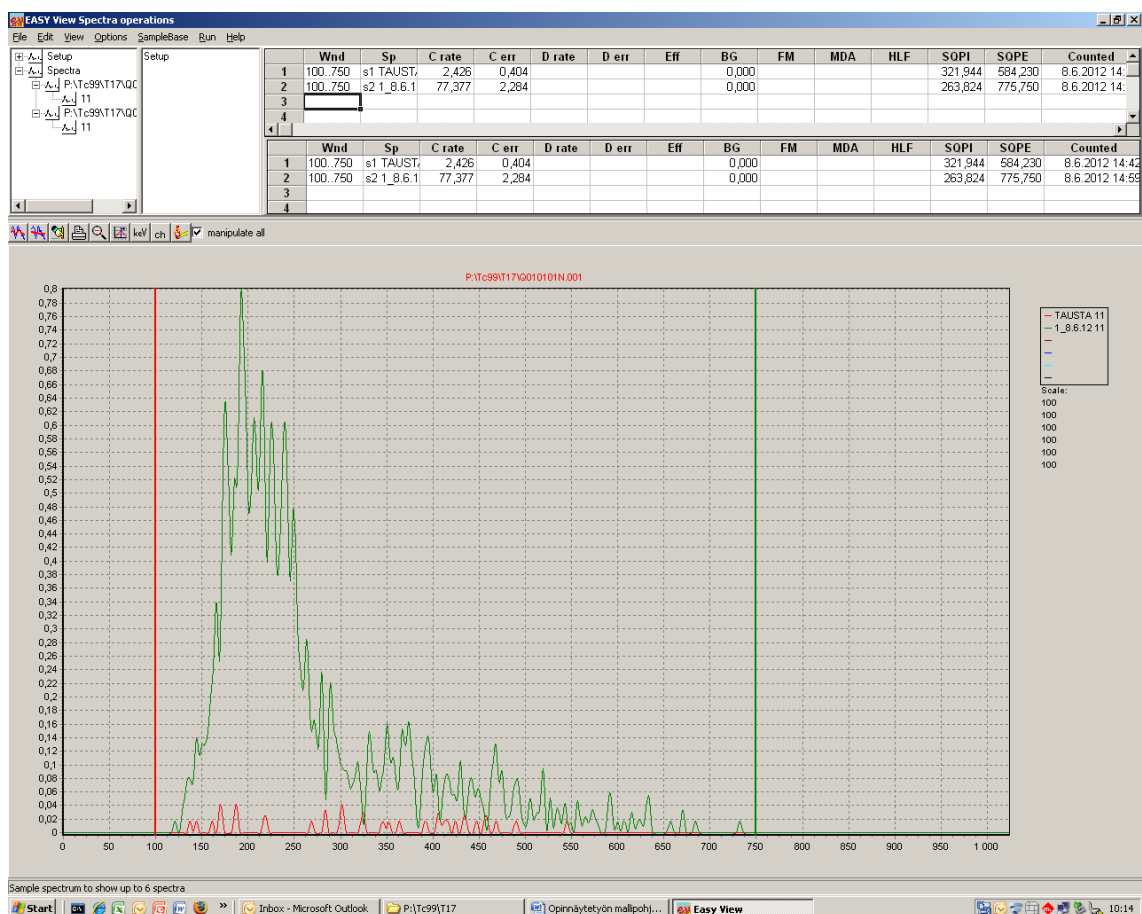
Kuva 24. Taustanäyte, joka tehtiin siten, että valutettiin TEVA-hartsin läpi sama määrä happoja kuin näytteillä ja lopuksi TEVA-harts laitettiin tuikepulloon kuten näyte. Piikki kanava-alueella 520–700 tulee TEVA-hartsin sisältämästä uraanista. TEVA-harts-taustanäytteen mittausaika oli 360 minuuttia.

4.2 Musta jäteharts

Kun oranssin jätehartsin beeta-aktiivisuus, ja näin ollen myös Tc-99-aktiivisuus, oli realistisilla näytemäärillä havaittu käytännössä nolllaksi, keskityttiin jatkossa analysoimaan yksinomaan huomattavasti aktiivisempaa mustaa jätehartsia.

Koe 6:ssa analysoitiin 0,5 g mustaa jätehartsia ja mitattiin tuikepullo gammaspektrometrisesti. Gammaspektrometrisen mittauksen tarkoituksena oli selvittää, mitä beeta-spektrissä häiritseviä radionuklideja nestetuikepullossa oleva näyte sisälsi. Liitteessä 2 on esitetty gammaspektri, joka on saatu mittaamalla koe 6:n nestetuikepulloa gamma-spektrometrissä noin 200 minuuttia. [16.]

Kuvassa 25 on esitetty koe 6:n beetaspektri analysoituna beetaspektrintulkintaohjelmalla.



Kuva 25. Koe 6:n beetaspektri. Näytteen spektri on piirretty vihreällä värillä ja taustan spektri on piirretty punaisella värillä. Mittausaika oli sekä näytteellä että taustalla 15 minuuttia.

Kun verrataan koe 6:n kuvan 25 beetaspekttriä koe 4:n kuvan 22 sarjaan Tc-99-beetaspektrejä, voidaan havaita, että spektrit ovat erinäköiset. Näin ollen ryhdyttiin tutkimaan, mistä beetaspektrien välinen ero johtui. Tämän eroavaisuuden tutkimisessa koe 6:n nestetuikpullon gammaspektrometrinen analyysi oli hyvä apuväline, sillä gamma-analyysin perusteella saatiin selville näytteen sisältämät gamma-aktiiviset radionuklidit.

Tc-99-beetaspektrissä häiritsevät radionuklidit

Gammaspektrometrisen analyysin perusteella määritetyt teknetium-99-beetaspektrissä häiritsevät radionuklidit olivat cesium-137, koboltti-60 ja antimoni-125.

AMP:lla saatiin poistetuksi cesium-137, mutta AMP:n ongelmana oli reagenssin voimakkaan kirkkaankeltainen väri, jota ei saatu poistetuksi suodatuksillakaan. Tämä kirkkaankeltainen väri olisi aiheuttanut beetaspektrissä voimakasta vaimenemista. Näin ollen hylättiin AMP:n käyttö cesium-137:n poistamiseksi.

Diphonix-kationinvaihtohartsilla antimoni-125 saatiin poistetuksi, mutta koboltti-60:sta poistui vain noin 20 %. Cesium-137:a ei saatu Diphonix-hartsilla poistettua lainkaan.

Dowex-50Wx8-kationinvaihtohartsilla saatiin poistetuksi näyteliuoksesta cesium-137 ja koboltti-60. Dowex-hartsilla ei saatu poistetuksi antimoni-125:a. Kuvassa 26 on esitetty beetaspekttri, joka on saatu, kun suoritettiin viimeistä kertaa koko teknetium-99-määritysprosessi 0,5 g:lle mustaa jätehartsia ja jossa on käytetty Dowex-hartsia häiritsevien radionuklidien poistamiseksi.

Kuva 26. Viimeisen Tc-99-määrittelyn beetaspektri. Näytteen, eli mustan jätehartsin, spektri on punainen ja Tc-99-standardin spektri on vihreä. Näytteen spektri sisältää edelleen epäpuhtautena häiritseviä radionuklideja. Mittausaika oli sekä näytteellä että standardilla 15 minuuttia.

5 Tulosten tarkastelu

Ydinvoimalasta saapuneista jätehartsinäytteistä oranssi jätehartsi saatiin analysoiduksi. Sen aktiivisuus ei poikennut taustan aktiivisuustasosta. Musta jätehartsi saatiin analysoiduksi osittain. Siinä on suurella todennäköisyydellä teknetium-99:a mitattavissa olevalla aktiivisuustasolla. Tc-99-määritysprosessia ei kuitenkaan saatu beetaspektrissä häiritsevien radionuklidien vuoksi kehitettyä niin pitkälle, että olisi ollut järkevää laskea mustan jätelhartsin Tc-99-beeta-aktiivisuuksia becquerel-tasolla.

Koska Diphonix-hartsipurkin avauspäivämäärästä oli kulunut 8 vuotta, epäiltiin, olisiko Diphonix menettänyt tehoaan vuosien saatossa, joten otettiin yhteyttä Triskemille, Ranskaan, ja kysyttiin lisätietoja Diphonix-hartsista. Triskemin asiantuntija esitti, että Diphonix-hartsin iällä ei ollut vaikutusta hartsin tehoon. Lisäksi hän esitti, että näyteliuoksen pH:n tulisi olla melko tarkalleen 2, kun suoritetaan Diphonix-käsittely. Täten oikeassa pH:ssa suoritettu Diphonix-käsittely saattaisi poistaa Co-60:n ja Sb-125:n. Tätä pH:n säätökokeilua ei kuitenkaan enää ehditty tehdä. [17.]

Kuvan 21 Tc-99-standardin beetaspektri poikkeaa muista Tc-99-standardispektreistä, koska se on vaimentunut, mistä kertoo muodon lisäksi alhainen SQP(E)-arvo. Vaimeenemisen aiheuttaa nestetuikepulloon lisätty CCl_4 . Tällä CCl_4 :n lisäyksellä Tc-99-standardi saatiin yhtä vaimentuneeksi kuin koe 3:n 5 g oranssia jätehartsia sisältävä kellertävä näyte, mikä olisi auttanut spektrien vertailussa, jos 5 g:ssa oranssia jätehartsia olisi ollut Tc-99-aktiivisuutta. [18.]

Kuvan 26 spektrejä vertaamalla nähdään, että näytteen spektri sisältää siis edelleen epäpuhtautena häiritseviä radionuklideja. Jos analysoitava, nestetuikepullossa oleva, näyte sisältäisi vain Tc-99:a, beetaspektrin muodon tulisi olla samanlainen kuin Tc-99-standardilla, joka on kuvassa 26 esitetty vihreällä. Täten teknetium-99:n määritysprosessi ydinvoimalan jätehartsista vaatii vielä lisätutkimuksia ja -kokeita mustan jätelhartsin osalta.

6 Yhteenveto

Tämän opinnäytetyön ensimmäisessä osassa käsiteltiin teoriaa radioaktiivisesta hajoamisesta, nestetuikelaskennasta, gammaspektrometriasta, teknetiumista ja teknetium-99:n määrittämisestä. Näin luotiin pohjaa tutkimusongelmalle ja sen käsittelylle, joka muodosti työn toisen osan. Työn kolmannessa osassa esiteltiin teknetium-99-menetelmänkehityksessä saadut tulokset. Työn lopuksi pohdittiin saatujen tulosten merkitystä.

Tutkimusongelma saatiin ratkaistuksi osittain. Menetelmä ydinvoimalasta saapuneen matala-aktiivisen oranssin jätehartsin teknetium-99-aktiivisuuden määrittämiseksi saatiin valmiiksi. Oranssin jätehartsin teknetium-99-aktiivisuus ei poikennut taustan aktiivisuustasosta. Ydinvoimalasta saapuneen keskiaktiivisen mustan jätehartsin osalta teknetium-99-määritysmenetelmän kehittäminen jäi vielä osittain kesken, koska Tc-99-beetaspektrissä häiritsevien radionuklidien poistaminen osoittautui haastavaksi tehtäväksi, jossa ei käytettävissä olleen ajan puitteissa täysin onnistuttu.

Koska Tc-99-määritys ydinvoimalan jätehartsista jäi vielä kesken mustan jätehartsin osalta, toinen henkilö jatkaa omassa opinnäytetyössään menetelmän kehittämistä. Oma työpanokseni oli kuitenkin varsin merkittävä. Tosin jäljellä on vielä paljon ratkaisemattomia ongelmia, joten tarvitaan paljon lisäkokeita.

Tässä opinnäytetyössä kehitettyä teknetium-99-määritystä ydinvoimalan jätehartsista ei ole Suomessa aikaisemmin tehty. Näin ollen Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratorio (NAL) saa analyysivalikoimaansa uuden teknetium-99-määritysmenetelmän analyysimenetelmän kehitystyön valmistuttua.

Radioaktiivisia jätteitä aletaan kiinteyttää ja siirtää loppusijoituspaikkaan. Ennen kiinteyttämistä tarvitaan tieto jätteiden sisältämästä radioaktiivisuuden määrästä, joten teknetiumin määrityksen tarve tulevana vuosina tulee kasvamaan.

Lähteet

- 1 Vartti, V.-P. 2005. Teknetium-99:n alkuperä, leviäminen meriympäristössä ja tutkiminen Suomen rannikon meriympäristössä. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto.
- 2 The Electromagnetic Spectrum. 2012. Verkkodokumentti. David Icke's Official Forums. <www.davidicke.com/forum/showthread.php?p=1061000596>. Updated 16 June 2012. Luettu 26.9.2012.
- 3 Ikäheimonen, T.K. (toim.). 2002. Säteily ja sen havaitseminen. Hämeenlinna: Säteilyturvakeskus.
- 4 Lehto, J. 2008. Radiokemian perusteet. Luentomoniste. Helsingin yliopisto.
- 5 Mäkinen, P. 1995. Handbook of Liquid Scintillation Counting. B.Sc. Thesis. Turku Institute of Technology.
- 6 ULTIMA Gold uLLT. 2008. Verkkodokumentti. PerkinElmer, Inc. <www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-73846PRD_ULTIMAGolduLLT.pdf> 2008. Luettu 3.10.2012.
- 7 Schwochau, K. 2000. Technetium. Chemistry and Radiopharmaceutical Applications. Weinheim: WILEY-VCH.
- 8 Shi, K., Hou, X., Roos, P. & Wu, W. 2012. Determination of technetium-99 in environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 709, s. 1–20.
- 9 TEVA Resin Product Sheet. 2003. Verkkodokumentti. Triskem International. <www.triskem-international.com/en/iso_album/ft_resine_teva_en.pdf> 2003. Luettu 5.10.2012.
- 10 Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita.
- 11 Chiarizia, R., Horwitz, E.P., Alexandratos, S.D. & Gula, M.J. 1997. Diphonix® Resin: A Review of Its Properties and Applications. *Separation Science and Technology*. Vol. 32, s. 1–35.
- 12 Chuaqui-Offermanns, N. & Moir, D.L. 1997. Determination of ⁹⁹Tc in reactor loop decontamination liquid waste using extraction chromatography. *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry*. Vol. 223, s. 73–77.
- 13 Kuroda, R. & Seki, T. 1979. Accurate Determination of Cobalt in Silicate Rocks by a Combined Cation-Exchange Separation – Atomic Absorption Spectrophotometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 296, s. 146–148.
- 14 Pehkonen, M. 2012. Radiokemisti, Fortum Oyj. Sähköpostiviesti 8.5.2012.

- 15 Heikkinen, T. 2012. Radiokemisti, Säteilyturvakeskus, Helsinki. Sähköpostiviesti 12.7.2012.
- 16 Klemola, S. 2012. Erikoistutkija, Säteilyturvakeskus, Helsinki. Sähköpostiviesti 19.9.2012.
- 17 Bombard, A. 2012. Support Technique, Triskem International, Bruz - France. Sähköpostiviesti 17.7.2012.
- 18 Heikkinen, T. 2012. Radiokemisti, Säteilyturvakeskus, Helsinki. Sähköpostiviesti 29.10.2012.

Esimerkki Quantulus 1220 -nestetuikespektrometrin tulostamasta rekisteritiedostosta

FRI 15 JUN 2012 22:51

*** DIRECTORY PATH :P:\TC99\T23 ***

PARAMETER GROUP: 8

ID: TC-99

00A PROGRAM MODE 6 ->

ORDER	POS	ID	CTIME	COUNTS	CUCNTS	MCW	REP	STD	STMS	STIME
1	1	TAUSTA 13.6.12	360:00	NO LIM	NO LIM	1	1	Y 1/	1	0:15
2	2	NDYTE2 13.6.12	60:00	NO LIM	NO LIM	1	1	Y 1/	1	0:15
3	3	NDYTE4 13.6.12	360:00	NO LIM	NO LIM	1	1	Y 1/	1	0:15
4	4	NDYTE1 8.6.12	10:00	NO LIM	NO LIM	1	1	Y 1/	1	0:15
5	5	TC99 295-1-1	10:00	NO LIM	NO LIM	1	1	Y 1/	1	0:15
6	6	NDYTE5 15.6.12	360:00	NO LIM	NO LIM	1	1	Y 1/	1	0:15
7	7	NDYTE6 15.6.12	360:00	NO LIM	NO LIM	1	1	Y 1/	1	0:15

NUMBER OF CYCLES 1
COINCIDENCE BIAS (L/H) H

MCA INPUT	TRIGG.	INHIBIT	MEMORY SPLIT
1 LRSUM	L*R	G	PSA
2 GSUM	G		L*R
PSA LEVEL			45

WINDOW	CHANNELS	MCA	HALF
1	100- 500	1	1
2	100- 500	1	2
3	300- 600	1	1
4	300- 600	1	2
5	400- 900	1	1
6	400- 900	1	2
7	100- 700	2	1
8	701- 1024	2	1

SELECTED PRINTOUT FOR TERMINAL 1 (A)

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.14.
DATE	TIME	<										
4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.14.			
CYC	POS	REP	CTIME	DTIME1	DTIME2	CUCNTS	SQP	SQP%	STIME	<		
	15.		16.	17.	18.	19.	20.	21.22.				
	ID		CPM1	COUNTS1	CPM1%	CPM2	COUNTS2	CPM2%	<			
	23.		24.	25.	26.	27.	28.	29.30.				
			CPM3	COUNTS3	CPM3%	CPM4	COUNTS4	CPM4%	<			
	31.		32.	33.	34.	35.	36.	37.38.				
			CPM5	COUNTS5	CPM5%	CPM6	COUNTS6	CPM6%	<			
	39.		40.	41.	42.	43.	44.	45.				
			CPM7	COUNTS7	CPM7%	CPM8	COUNTS8	CPM8%				

SELECTED PRINTOUT FOR TERMINAL 2 (B)

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.11.
CYC	POS	REP	CTIME	DTIME1	DTIME2	CUCNTS	SQP	SQP%	STIME
	12.		13.	14.	15.	16.	17.	18.19.	
	ID		CPM1	COUNTS1	CPM1%	CPM2	COUNTS2	CPM2%	<
	20.		21.	22.	23.	24.	25.	26.27.	
			CPM3	COUNTS3	CPM3%	CPM4	COUNTS4	CPM4%	<
	28.		29.	30.	31.	32.	33.	34.35.	
			CPM5	COUNTS5	CPM5%	CPM6	COUNTS6	CPM6%	<
	36.		37.	38.	39.	40.	41.	42.	

	CPM7	COUNTS7	CPM7%	CPM8	COUNTS8	CPM8%
SEND SPECTRA	11,12					
RESOLUTION OF SPECTRA	1024					
LISTING	Y					
INSTRUMENT NUMBER	1					

CYC	POS	REP	CTIME	DTIME1	DTIME2	CUCNTS	SQP	SQP%	STIME															
ID	CPM1	COUNTS1	CPM1%	CPM2	COUNTS2	CPM2%	CPM3	COUNTS3	CPM3%	CPM4	COUNTS4	CPM4%	CPM5	COUNTS5	CPM5%	CPM6	COUNTS6	CPM6%	CPM7	COUNTS7	CPM7%	CPM8	COUNTS8	CPM8%

Q010101N.001 16 JUN 2012 4:53

1	1	1	360:01.759	277.052	280.309	400	779.73	.10	0:16
TAUSTA	13.6.12	1.12	400	5.00	.26	93	10.37		
		.77	277	6.01	.40	145	8.30		
		.55	199	7.09	.74	264	6.15		
		346.10	122990	.29	297.82	105834	.31		

Q020201N.001 16 JUN 2012 5:54

1	2	1	60:01.759	46.232	46.759	1003	779.81	.11	0:16
NDYTE2	13.6.12	16.92	1003	3.16	1.77	105	9.76		
		7.81	463	4.65	2.12	126	8.91		
		4.16	247	6.36	2.49	148	8.22		
		346.81	20549	.70	299.08	17721	.75		

Q030301N.001 16 JUN 2012 11:55

1	3	1	360:01.758	277.132	280.399	887	751.89	.14	0:16
NDYTE4	13.6.12	2.49	887	3.36	.33	118	9.21		
		1.45	516	4.40	.61	217	6.79		
		.90	323	5.56	.85	303	5.74		
		346.78	123231	.28	299.84	106553	.31		

Q040401N.001 16 JUN 2012 12:06

1	4	1	10:01.758	7.735	7.814	688	778.29	.10	0:16
NDYTE1	8.6.12	69.49	688	3.81	5.65	56	13.36		
		17.37	172	7.62	4.64	46	14.74		
		8.38	83	10.98	3.63	36	16.67		
		354.27	3507	1.69	300.83	2978	1.83		

Q050501N.001 16 JUN 2012 12:17

1	5	1	10:01.758	7.820	7.813	4083	820.90	.09	0:16
TC99	295-1-1	412.46	4083	1.56	87.78	869	3.39		
		360.44	3568	1.67	117.99	1168	2.93		
		225.57	2233	2.12	92.83	919	3.30		
		342.05	3386	1.72	304.57	3015	1.82		

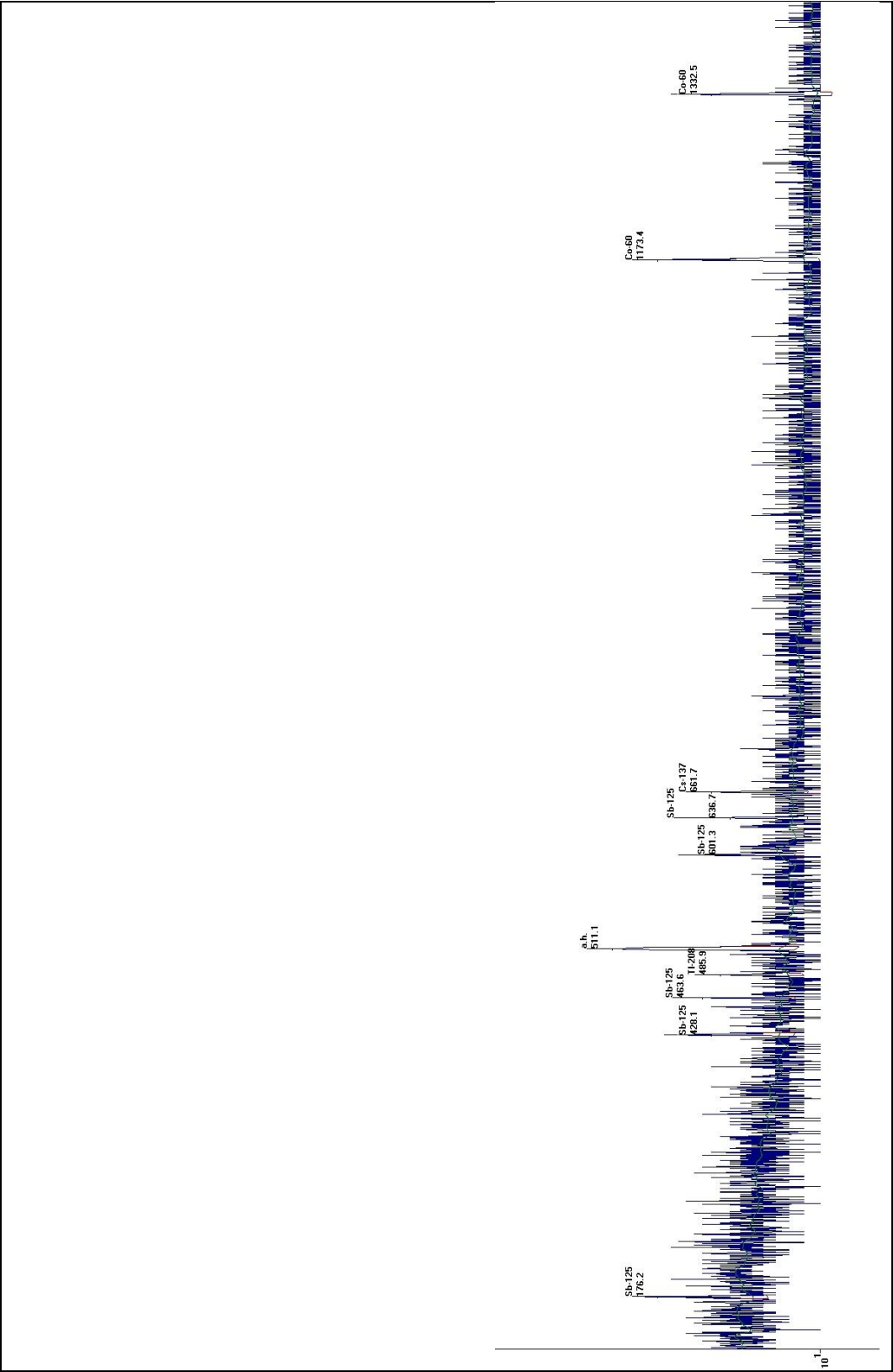
Q060601N.001 16 JUN 2012 18:18

1	6	1	360:01.758	277.151	280.441	802	748.25	.14	0:16
NDYTE5	15.6.12	2.25	802	3.53	.28	100	10.00		
		1.16	414	4.91	.67	240	6.45		
		.74	265	6.14	.91	324	5.56		
		349.67	124258	.28	299.69	106499	.31		

Q070701N.001 17 JUN 2012 0:19

1	7	1	360:01.758	277.147	280.432	543	757.93	.11	0:16
NDYTE6	15.6.12	1.52	543	4.29	.24	86	10.78		
		.92	327	5.53	.50	180	7.45		
		.66	238	6.48	.80	286	5.91		
		348.57	123867	.28	299.05	106271	.31		

Koe 6:n nestetuikepullon (musta jätehartsi) gammaspektri



Koe 6:n nestetuikepullon (musta jätehartsi) gammaspektri. X-akselilla on energia keV-yksiköissä. Piikkien tarkat energiat näkyvät iso-tooppien alapuolella. Gammaspektrin mittausaika oli 203 minuuttia. Muokattu [16].

Koe 6:n nestetuikpullon gammamittauksen listaus

Gamma-99 19-09-2012 12:13

04612b3.CHN TC-99

MEAS. STARTED 2012 06 21 08 32 REFERENCE DATE 2012 06 08 12 00 MEAS.TIME (MIN) 202.87 AGE (DAYS) 12.93 CALIB GAMMA\CALIB B3W.DAT QUANTITY 17.6000 UNIT RHO 1.1 HEIGHT 37.0

WFS TRESH WIN BSTF ETOL LOCH ICA
5.8 2.9 6.0 2.0 1.0 0.0 ON

NUCLIDE LIBRARY: CoSbCs.DAT, 3 NUCLIDES, 27 GAMMA LINES, ALL PEAKS CHECKED.

THE FOLLOWING PEAKS ARE ATTRIBUTED TO ISOTOPES

NUCLIDE	NR	ENERGY KEV	ERR KEV	PEAK IN CH	LO CH	HI CH	BACKGR	CPM	RSD CPM	ACT.CONC AT REF.D	RSD ACT	FIT NR	MDC AT REF.D	COINS CORR.
Co-60	14	1173.4	0.3	3519.0	3514	3526	11.0	0.3252	13	1.520E-02	15	1	2.3E-03	1.11
Co-60	15	1332.5	0.2	3996.0	3992	4004	1.9	0.2866	13	1.482E-02	16	2	1.0E-03	1.11
Sb-125	6	176.2	0.3	529.6	525	535	43.9	0.2423	21	3.470E-02	23	1	1.4E-02	1.09
Sb-125	7	428.1	0.4	1284.7	1281	1291	24.5	0.2194	19	1.447E-02	21	2	4.8E-03	1.05
Sb-125	8	463.6	0.3	1391.3	1388	1394	13.4	0.1210	25	2.257E-02	26	3	1.0E-02	0.98
Sb-125	11	601.3	0.3	1804.0	1800	1807	16.1	0.1326	25	1.948E-02	25	4	8.7E-03	1.05
Sb-125	12	636.7	0.3	1910.2	1906	1914	12.4	0.1263	24	3.050E-02	25	5	1.3E-02	1.05
Cs-137	13	661.7	0.3	1985.1	1981	1988	10.4	0.1164	25	3.657E-03	25	1	1.5E-03	1.00

THE FOLLOWING ISOTOPES WERE IDENTIFIED

NR	NUCLIDE	CONF.VALUE	ACT. CONC.	R.S.D.
1	Co-60	0.9967	1.5016E-02	11
2	Sb-125	0.6818	1.9286E-02	11
3	Cs-137	0.9998	3.6568E-03	25

THE FOLLOWING PEAKS WERE NOT IDENTIFIED

NR	ENERGY KEV	ERROR KEV	PEAK IN CH	LO CH	HI CH	BACKGR	CPM	R.S.D CPM	ACT ESTM	R.S.D ACT	MDC ESTM
1	17.56	0.25	54.09	51	59	43.7	0.4747	12	3.5264E-02	53	7.3E-03
2	25.26	0.24	77.17	72	80	42.8	0.2669	19	5.2238E-03	45	1.9E-03
3	27.32	0.08	83.34	80	90	46.5	1.3283	6	2.1546E-02	37	1.6E-03
4	31.12	0.12	94.73	91	99	31.9	0.3555	14	4.5268E-03	30	1.1E-03
5	35.71	0.15	108.50	106	113	26.6	0.1549	25	1.6506E-03	30	8.1E-04
6	485.92	0.39	1458.15	1455	1464	16.9	0.1041	30	2.1347E-03	31	1.2E-03
7	511.09	0.27	1533.60	1528	1540	29.1	0.7485	9	1.6032E-02	11	1.7E-03
8	1461.02	0.36	4381.32	4375	4384	1.2	0.0780	26	1.3309E-03	78	2.5E-03

THE FOLLOWING MDCS ARE ESTIMATED FROM BASE LINE OF WIDTH OF 2.5 TIMES FWHM
FWHM@1332.5keV: 1.90keV, (0.6681704, 3.383574E-02)

NUCLIDE	ENERGY KEV	YIELD %	HALF LIFE	LO CH	HI CH	BASE COUNTS	MDC 3B AT REF.D.	MDC LC AT REF.D.	MDC LD AT REF.D.	MDC LQ AT REF.D.
BE-7	477.6	10.44	53.22 D	1427.92	1438.47	19.04	1.48E-02	1.15E-02	2.59E-02	1.46E-01
K-40	1460.8	10.67	1.28E+9 Y	4373.30	4388.00	12.63	2.45E-02	1.91E-02	4.43E-02	2.78E-01
CO-60	1332.5	99.98	5.2721 Y	3988.90	4003.16	2.70	1.13E-03	8.78E-04	2.37E-03	2.41E-02
AG-110M	657.8	94.0	249.79 D	1967.53	1979.04	21.17	1.99E-03	1.55E-03	3.48E-03	1.91E-02
I-131	364.5	81.2	8.04 D	1089.22	1099.07	29.09	4.77E-03	3.70E-03	8.19E-03	4.16E-02
CS-134	604.7	97.56	2.0648 Y	1808.60	1819.84	32.18	2.15E-03	1.67E-03	3.68E-03	1.83E-02
CS-137	661.6	84.6	30.1 Y	1979.03	1990.56	20.08	2.09E-03	1.62E-03	3.66E-03	2.03E-02
PB-210	46.5	4.25	22.3 Y	137.59	144.33	38.73	1.87E-02	1.45E-02	3.17E-02	1.52E-01
RA-226	186.2	3.55	1600. Y	555.40	563.87	48.88	2.67E-02	2.07E-02	4.48E-02	2.05E-01
AC-228	911.2	26.6	5.75 Y	2726.72	2739.38	13.01	6.95E-03	5.40E-03	1.25E-02	7.80E-02
PA-234M	1001.0	0.84	4.5E+9 Y	2995.74	3008.77	15.42	2.57E-01	2.00E-01	4.58E-01	2.73E+00
TH-234	92.6	5.58	4.5E+9 Y	275.32	282.77	39.54	1.23E-02	9.57E-03	2.09E-02	9.93E-02
AM-241	59.5	35.9	432.2 Y	176.45	183.42	36.17	1.94E-03	1.50E-03	3.29E-03	1.60E-02

Teknetium-99-määritys ydinvoimalan jätehartsinäytteestä

Ohje NAL-luonnos

Laske etukäteen tarkkaan, koska aloitat analyysin ja mille päivälle tilaat Tc-99m-merkkiaineen.

1. Punnitse noin 0,5 g jätehartsia kuhunkin MARS 5 -putkeen. Jätehartsinäytteiden/MARS 5 -putkien lukumäärä voi olla 1–12. Musta jätehartsi on huomattavasti aktiivisempaa kuin oranssi jätehartsi.

Tc-99m-merkkiainetta tilataan 3,7 MBq ja se tulee 10 ml ampullissa. Ampulli laimennetaan 50 ml:ksi mittapulloon 0,01 M NH_4OH :lla, jolloin aktiivisuudeksi tulee reilut 70 kBq/ml. Tehdään neljä rinnakkaisnäytettä, joita mitataan kaikilla saalismääritykseen käytettävillä ilmaisimilla. Tällöin saadaan tietää, kuinka paljon pulsseja 1 ml liuosta tuottaa (= näytteisiin lisättävä määrä).

2. Lisää jokaiseen putkeen 20 ml 65 % typpihappoa ja 4 ml 30 % H_2O_2 :a. Peitä putkien suut märkäpolttokansilla. Pidä putket vetokaapissa.
3. Jätä näytteet seisomaan yön yli.
4. Lisää aamulla putkiin 1 ml Tc-99m:a.
5. Aja näytteet MARS 5 -ohjelmalla "sedim ja maa 1200" (jos putkia vähintään 6), "sedim ja maa 600" (putkia 3–5) tai "sedim ja maa 300" (putkia 1–2).
6. Siirrä näytteet MARS 5 -astioista dekantterilaseihin käänteisosmoosiveden avulla.
7. Haihduta näytteet kuiviin lämpölevyllä. Varo pohjaanpalamista! Väri ei aina häviä analyysissä ja vaimentaa paljon nestetuikemittauksessa!
8. Liuota jäännös 25 ml 0,5 M typpihappoa, lisää 5 ml H_2O_2 :a (mahdollinen keltainen väri vaalenee) ja hauduta kellolasin alla noin puoli tuntia. Jos dekkaan jää liukenematonta sakkaa, suodata Whatman 41 -suodatinpaperilla, minkä jälkeen huuhtelee dekka ja suodatinpaperi 10 ml 0,5 M typpihappoa.
9. Lisää 15 ml Dowex-50Wx8-hartsia, 100–200 mesh. Magneettisekoita seosta noin 2 tuntia. Suodata Dowex-hartsi pois Whatman 41 -suodatinpaperilla. Huuhtelee dekka 0,5 M typpihapolla ja valuta liuos Dowex-hartsin läpi näytteen joukkoon.
10. Haihduta näyteliuos kuiviin. Liuota jäännös 25 ml 0,1 M typpihappoa, lisää 5 ml H_2O_2 :a ja hauduta kellolasin alla noin puoli tuntia.
11. Esikäsittele PRE-kolonne 10 ml 0,1 M typpihappoa (hylkää) ja laske näyteliuos kolonniin läpi (säästä). Pese kolonnia 5 ml 0,1 M typpihappoa samaan näytetekkaan.
12. Lisää näytteeseen 2 tippaa 25 % ammoniakkaa ja 4 ml H_2O_2 :a sekä hauduta noin puoli tuntia ja jäähdytä.
13. Laita kolonniin noin 2 ml TEVA-hartsia (TEVA-hartsin ja tislattun veden seoksena) ja anna ylimääräisen veden tippua pois kolonnista, minkä jälkeen hartsin tilavuuden tulisi olla 2 ml.

14. Esikäsittele TEVA-kolonne 10 ml 0,1 M typpihappoa (hylkää). Laske näyteliuos kolonnin läpi (hylkää).
15. Pese TEVA-kolonnin 25 ml 0,2 M suolahappoa (hylkää).
16. Poista kolonnista kärki ja suodatin alapäästä leikkausveitsellä. Huuhtelee hartsi nestetuikepulloon 4 ml:lla tislattua vettä (4 x 1 ml).
17. Mittaa nestetuikepullosta Tc-saalis gammaspektrometrillä.
18. Anna näytteen seistä vähintään 5 vrk, jotta Tc-99m hajoaisi.
19. Lisää 12 ml Ultima Gold uLLT -nestetuikeainetta, sekoita huolella.
20. Tee taustanäyte lisäämällä nestetuikepulloon 2 ml esikäsiteltyä TEVA-hartsia, 4 ml tislattua vettä ja 12 ml Ultima Gold uLLT -nestetuikeainetta.
21. Mittaa näyte ja tausta Quantuluksella.